

工學博士學位論文

사이클릭 볼타모그램에 의한 重防蝕塗料의  
耐蝕性 比較 評價

Comparison Evaluation on the Corrosion Resistance of Anti-Corrosive  
Paint by Cyclic Voltammogram.

指導教授 文 慶 萬

2006年 1 月

韓國海洋大學校 大學院

材 料 工 學 科

成 鎬 鎭

本 論 文 을 成 鎬 鎭 의 工 學 博 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長    工 學 博 士    李 明 勳    ( 印 )

委    員    工 學 博 士    金 度 三    ( 印 )

委    員    工 學 博 士    金 鎭 京    ( 印 )

委    員    工 學 博 士    金 允 海    ( 印 )

委    員    工 學 博 士    文 慶 萬    ( 印 )

2005年 12月 23日

韓 國 海 洋 大 學 校    大 學 院

材 料 工 學 科

成    鎬    鎭

# < 목 차 >

목 차 .....	i
List of Figures .....	iii
List of Tables .....	vii
List of Photograph .....	viii
Abstract .....	x
 1. 서 론 .....	 1
2. 이론적 배경 .....	4
2.1 부식의 이론 .....	4
2.1.1 부식의 전기화학적 원리 .....	7
2.1.2 양극과 음극의 정의 .....	10
2.1.3 부식의 발생 .....	11
2.1.4 기전력 계열과 갈바닉 계열 .....	13
2.1.5 부식전지의 종류 .....	15
2.1.6 부식의 종류 .....	19
2.1.7 전위(potential) .....	24
2.1.8 전위 pH도 .....	27
2.1.9 분극(polarization) .....	29
2.2 도장 방식 이론 .....	35
2.2.1 도장에 의한 방식의 특성 .....	35
2.2.2 도장금속의 부식과 방식 .....	37
2.2.3 도장 강판의 사상부식 .....	44
2.2.4 중방식 도장의 역사 .....	45
2.2.5 대형 철강 구조물의 도장 개론 .....	51
2.2.6 선박 도료의 도장 개론 .....	54

2.2.7 선체부위별 선박용 도료의 물성 요구 특성 .....	55
2.2.8 선박의 선체 부위별 도장되는 도료의 특성과 그 종류 .....	58
2.2.9 탱크부의 도료 개요 및 도장방식 .....	68
2.2.10 도막의 결함의 발생원인과 대책 .....	74
<b>2.3 중방식 도장과 전기방식법 병용과 방식성 시험방법 및 평가 고찰 .....</b>	<b>78</b>
2.3.1 선체 및 탱크의 부식억제를 위한 전기 방식법 적용 .....	78
2.3.2 도료의 방식성 시험 방법과 평가 .....	80
<b>3. 연구결과 및 고찰 .....</b>	<b>86</b>
<b>3.1 25<math>\mu</math>m 도막 두께의 중방식 도장에 관한 전기화학적 내식성 평가 .....</b>	<b>86</b>
3.1.1 연구 배경 및 목적 .....	86
3.1.2 실험 방법 .....	87
3.1.3 실험 결과 및 고찰 .....	88
3.1.4 결과 요약 .....	115
<b>3.2 50<math>\mu</math>m의 도막 두께의 중방식 도장에 관한 전기화학적 내식성 평가 .....</b>	<b>116</b>
3.2.1 연구 배경 및 목적 .....	116
3.2.2 실험 방법 .....	117
3.2.3 실험 결과 및 고찰 .....	118
3.2.4 결과 요약 .....	134
<b>3.3 중방식 도장의 내식성에 미치는 음극 방식효과 .....</b>	<b>135</b>
3.3.1 연구 배경 및 목적 .....	135
3.3.2 실험 방법 .....	137
3.3.3 실험 결과 및 고찰 .....	142
3.3.4 결과 요약 .....	166
<b>4. 총괄 결론 .....</b>	<b>167</b>
<b>참 고 문 헌 .....</b>	<b>171</b>



## < List of Figures >

Fig. 2.1	Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte .....	5
Fig. 2.2	Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater .....	7
Fig. 2.3	Schematic diagram of electrochemical corrosion for metal in electrolyte (HCl solution) .....	9
Fig. 2.4	Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence .....	13
Fig. 2.5	Schematic diagram of salt concentration cell .....	16
Fig. 2.6	Schematic diagram of oxygen concentration cell .....	17
Fig. 2.7	Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust ·	17
Fig. 2.8	Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface .....	18
Fig. 2.9	Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust	21
Fig. 2.10	Schematic diagram of pitting corrosion occurrence .....	22
Fig. 2.11	Schematic diagram of crevice corrosion .....	23
Fig. 2.12	E-pH diagram of Fe-H <sub>2</sub> O (298°K, ion activity: 10 <sup>-6</sup> (mol/ℓ) .....	28
Fig. 2.13	Polarization curve for Stern Geary's equation .....	32
Fig. 2.14	Polarization curve for Tafel's extrapolation method .....	34
Fig. 2.15	Experimental apparatus for KTA - Test Pannel .....	81
Fig. 2.16	Schematic diagram for impedance measurement method .....	83
Fig. 2.17	Schematic diagram of electrical circuit for coating film boundary .....	83
Fig. 2.18	Schematic diagram of tan $\delta$ vector AC impedance measurement .....	84
Fig. 2.19	Relationship between concentration and tan $\delta$ with immersion time ·	85
Fig. 2.20	Relationship between baking temper and tan $\delta$ to the temperature ....	85

Fig. 3.1	Variation of corrosion potential with immersion day in natural sea water solution .....	90
Fig. 3.2	Variation of corrosion potential with immersion days in natural seawater solution (flow condition) .....	91
Fig. 3.3	Variation of anodic polarization curves in natural sea water solution .....	93
Fig. 3.4	Variation of cathodic polarization curves in natural sea water solution .....	94
Fig. 3.5	Variation of polarization curves of CE with immersion days .....	97
Fig. 3.6	Variation of polarization curves of HE with immersion days .....	98
Fig. 3.7	Variation of polarization curves of PE with immersion days .....	99
Fig. 3.8	Variation of polarization curves of SE with immersion days .....	100
Fig. 3.9	Variation of polarization curves of TE with immersion days .....	101
Fig. 3.10	Variation of polarization curves for 5 kinds of test specimens after immersion 1 day .....	102
Fig. 3.11	Variation of polarization curves for 5 kinds of test specimens after immersion 5 days .....	103
Fig. 3.12	Variation of polarization curves for 5 kinds of test specimens after immersion 10 days .....	105
Fig. 3.13	Cyclic voltammogram for ceramic epoxy coating specimen in natural seawater solution .....	106
Fig. 3.14	Variation of cyclic voltammogram for high solid epoxy coating specimen in natural seawater solution.....	107
Fig. 3.15	Comparison of cyclic voltammogram (1st curve) for various coated specimens in natural seawater solution .....	109
Fig. 3.16	Variation of cyclic voltammogram (15th curve) for various coated specimens in natural seawater solution .....	110
Fig. 3.17	Variation of cyclic voltammogram (30th curve) for various coated specimens in natural seawater solution .....	111
Fig. 3.18	Variation of corrosion potential with immersed time in natural seawater solution .....	121
Fig. 3.19	Variation of anodic and cathodic polarization curves in natural seawater solution(nonflow) .....	122

Fig. 3.20	Variation of anodic and cathodic polarizarization curves in natural seawater solution(flow) .....	123
Fig. 3.21	Cyclic voltammogram (1st curve) of various specimens in natural seawater solution(nonflow) .....	124
Fig. 3.22	Cyclic voltammogram (1st curve) of various specimens in natural seawater solution (flow) .....	125
Fig. 3.23	Cyclic voltammogram (30th curves) of various specimens in natural seawater solution(flow) .....	126
Fig. 3.24	Variation of cyclic voltammogram of PE specimen with cyclic numbers .....	127
Fig. 3.25	Variation of cyclic voltammogram for PE test specimen with DFT .	128
Fig. 3.26	Variation of AC impedance of bode plots with varying of frequency(Hz) .....	129
Fig. 3.27	Variation of corrosion current density between nonflow and flow condition with DFT 50 $\mu$ m .....	132
Fig. 3.28	Variation of impedance in various specimens with DFT .....	133
Fig. 3.29	Schematic diagram of test specimen .....	137
Fig. 3.30	Surface and immersion condition of both no protection and cathodic protection of test .....	141
Fig. 3.31	Schematic diagram of experimental apparatus for pitting corrosion susceptibility measurement in all kinds of coatings .....	154
Fig. 3.32	Experimental apparatus for galvanic test .....	160
Fig. 3.33	Variation of flowing galvanic current between RA steel, HT steel and Al anode in Bilge solution .....	162
Fig. 3.34	Variation of flowing galvanic current between RA steel, HT steel and Zn anode in Bilge Solution .....	163
Fig. 3.35	Variation of galvanic current between RA steel and Al, Zn sacrificial anodes .....	164
Fig. 3.36	Variation of galvanic current between HT steel and Al, Zn sacrificial anodes .....	165

## **< List of Tables >**

Table 2.1	The series of electro motive force for various metals .....	14
Table 2.2	The galvanic series of various metals in seawater .....	15
Table 2.3	Corrosion potentials of metals in seawater .....	20
Table 2.4	Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs SHE at 25 °C .....	26
Table 2.5	The principles of various corrosion prevention method .....	36
Table 2.6	Famous bridges coated with various kinds of anti-corrosive paints	47
Table 2.7	Evaluation of corrosion degree by coating system with year .....	50
Table 2.8	Various corrosion protection method location of steel pile in seawater .....	50
Table 2.9	The kinds of A/C paint for ship and advantage & disadvantage ...	62
Table 2.10	The kinds of anti-fouling paint .....	67
Table 2.11	Variation of coating for tank with various cargo and usage .....	69
Table 2.12	Coating system of tank`s interior area .....	71
Table 2.13	Variation of corrosion current density with various tank .....	72
Table 2.14	Formulation related inorganic coating failure .....	74
Table 2.15	Formulation related organic coating failure .....	75
Table 2.16	Surface related failure .....	76
Table 2.17	Application related failure .....	77
Table 3.1	Chemical composition of heavy anticorrosive paints (wt%) .....	87
Table 3.2	The data of corrosion properties obtained from polarization curves, AC impedance, and cyclic voltammogram .....	112
Table 3.3	Chemical composition of heavy anticorrosive paints (wt%) .....	118
Table 3.4	The data of corrosion properties obtain by polarization curves, AC impedance with parameters of DFT, solution condition.....	130

Table 3.5	The kinds of coating for accelation corrosion test and cathodic protection effect .....	138
Table 3.6	Chemical composition and property analysis of bilge solution .....	139
Table 3.7	The kinds of test specimens of RA steel and HT steel for coating protection .....	139
Table 3.8	The kinds of test specimens of RA steel for coating with cathodic protection .....	140
Table 3.9	The kinds of scared test specimens for before and after coating .....	140

## **< List of Photograph >**

Photo. 3.1	Photographs of surface condition for various coated specimens .....	114
Photo. 3.2	Surface condition of before and after immersion for RA steel in coating protection condition .....	143
Photo. 3.3	Surface condition of before and after immersion for RA steel in coating protection condition .....	144
Photo. 3.4	Surface condition of before and after immersion for RA steel in coating protection condition .....	145
Photo. 3.5	Surface condition of before and after immersion for HT steel in coating protection condition .....	146
Photo. 3.6	Surface condition of before and after immersion for HT steel in coating protection condition .....	147
Photo. 3.7	Surface condition of before and after immersion for HT steel in coating protection condition .....	148
Photo. 3.8	Surface condition of RA steel before and after immersion in bilge solution .....	150
Photo. 3.9	Surface condition of RA steel attached with sacrificial anode before and after immersion in bilge solution .....	151
Photo. 3.10	Variation of surface condition of test specimen coated with tar epoxy in case of with and without sacrificial anode after immersion 60 days .....	152
Photo. 3.11	Experimental apparatus for pitting corrosion susceptibility measurement .....	155
Photo. 3.12	Surface condition of test specimen before and after pitting corrosion experiment .....	156

Photo. 3.13 Surface condition of test specimen before and after pitting corrosion experiment .....	157
Photo. 3.14 Surface condition of test specimens with removed surface coating films after immersion 10days .....	158
Photo. 3.15 Surface condition of test specimens with removed surface coating films after immersion 10days .....	159

# **Comparison Evaluation on the Corrosion Resistance of Anti-Corrosive Paint by Cyclic Voltammogram**

**Ho-Jin Sung**

**Dept. of Material Engineering Graduate School,  
Korea Maritime University**

## **Abstract**

With the rapid development of industry, corrosion of steel structures exposed to the severe corrosive environment has generated numerous social and economical problems in the economical point of view. Furthermore, it has been revealed that the economical loss by corrosion of steel structures reaches approximately 2~4% of GNP in the U.S. in 1998. Although in Korea, the percentage of the economical loss by the corrosion was not clearly verified, it was assumed that the loss would be much greater than the U.S. Therefore a corrosion control is being generally accepted as an important issue not only in economical point of view but also in safety reason and those steel structures should be protected by an optimum protection method. And there are many protection methods for steel structure; one of them is a coating protection, which is being mainly used for steel structures both in atmosphere environment and marine environment.



Recently, most of the steel structures were being opened in severe corrosive environment with increasing of environmental contamination, therefor corrosion resistance of anti-corrosive paint is being decreased with increasing of environmental contamination. So it is thought that the development of anti-corrosive paint with promoting the corrosion resistance is important, and the detection of an optimum method to evaluate rapidly and correctly the corrosion resistance of anti-corrosive paint is also important and necessary in economical point of view.

In this study, an eletrochemical evaluation method for corrosion resistance of anti-corrosive paint was investigated with some parameters such as kinds of anti-corrosive paints, DC polarization resistance method, AC impedance method, Anodic acceleration corrosion method, and cyclic voltammogram measurement etc... And it is also investigated that whether the results of an electrochemical evaluation method is corresponding to those of acceleration corrosion experiment practically.

Chapter. 3.1 is to investigate the variation of corrosion potential, cathodic and anodic polarization curves, cyclic voltammogram and AC impedance when test specimen is coated with 5 kinds of anti-corrosive paints such as high solid epoxy(HE), solvent free epoxy(SE), ceramic epoxy(CE), tar epoxy(TE) and pheonal epoxy(PE) with  $25\mu\text{m}$ (DFT:dry film thickness).

Corrosion resistance increased with corrosion potential shifting to noble direction and there is a good correlation each other between passivaity current density and diffusion limiting current density of cathodic polarization curves, futhermore the data of cyclic voltammogram had a good correspondence to the data of AC impedance measurement. And HE and CE had a relatively good corrosion resistance than other heavy anti-corrosive paints.

Chapter 3.2 is also to investigate with test specimens with 50 $\mu$ m(DFT) and experimental parameters is also the same as 3.1 chapter. Corrosion resistance increase with corrosion potential to positive direction without DFT of test specimen. And in case of HE, corrosion current density increased with stirring of solution, however its value of the other specimen decreased with stirring of solution due to inhibition of crevice corrosion with acceleration of oxygen supply to the crevice. And the results of cyclic voltammogram measurement showed a good correspondance to those of AC impedance without DFT of the test specimen.

Moreover, the values of impedance were increased with increasing of DFT of test specimens.

Chapter 3.3 is to investigate corrosion resistance by acceleration corrosion test, cathodic protection effect, and comparison between the data of cyclic voltammogram and AC impedance. HE showed a good corrosion resistance than other anti-corrosive paint and the results corresponded well to the results of cyclic voltammogram and AC impedance. And Zn anode attached to the test specimen showed a good protection effect in the bilge solution.

Therefore it is suggested that the cyclic voltammogram measurement is an optimum method to evaluate the corrosion resistance of the anti-corrosive paints compared to AC impedance method in the economical, reliable and precise point of view.

# 1. 서 론

산업사회의 급격한 발전과 여기에 따른 환경오염의 증대에 따라 육상과 해양의 각종 금속 구조물들은 가혹한 부식환경에 노출되어 있는 실정이다. 최근에는 이들 금속구조물들의 부식문제는 심각한 사회문제로 대두되어 이미 미국, 일본 등의 선진국의 경우에는 부식으로 인한 안전문제는 물론 GNP의 2~4 %의 경제적 손실을 가져오고 있는 것으로 보고되고 있다<sup>1~2)</sup>. 또한, 우리나라의 경우에 있어서도 산업 사회의 양적인 팽창 결과의 부산물이라고 할 수 있는 일련의 안전사고 즉 성수대교 붕괴(1994년), 당산철교 철거(1997년), 대구의 가스누출 및 폭발사고 등을 들 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 노후 수도관의 누수 현상, 노후 저유 탱크의 누유 등으로 인한 심각한 환경오염, 노후 빌딩의 부식으로 인한 붕괴위험 등 일련의 안전사고도 모두 부식에 의한 국내 피해 사례로 커다란 경제적 손실이 아닐 수 없다.

이러한 부식문제의 해결 방법으로는 그 환경조건이나 대상 용도에 따라 기본적으로 내식성재료를 사용하거나 도장 피복 등을 통한 환경조건 제어 또는 구성재료의 적정 방식 설계구축 그리고 음극방식 등의 전기화학적 방식 적용 등으로 크게 구분할 수 있다. 즉 대기환경 중에서는 주로 도장(painting), 도금(plating), 테이핑(taping), 등의 피복방식방법에 의존하고 있으며, 해수 중에는 그 환경조건에 따라 피복 방식법과 함께 음극방식(cathodic protection, 전기방식) 방법을 병용하는 것이 일반적이다. 여기서 음극방식법은 피방식체를 음극으로 해서 그 전위를 낮추어 방식하는 원리의 방법으로 그 방식법의 종류에는 외부 전원법과 희생양극법이 있다. 이들 방법은 각각의 장단점이 있으므로 방식 대상물의 환경여건에 따라서 적절한 방식법을 선택하고 있다<sup>3~13)</sup>. 예를 들어, 국내 항만의 수중 강구조물은 1978년 여천 삼일항 부두를 시작으로 희생양극에 의한 음극방식법을 적용해 오고 있고, 이러한 음극방식방법은 그동안 일본 등을 비롯한 선진국들의 경험과 기술을 도입하여 현재에는 안정적인 수준으로 방식 공사를 시행하고 있는 것으로 평가받고 있다<sup>1)</sup>.

한편, 이들 중에서 표면도장은 모든 방식법의 약 60% 이상을 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다<sup>14)</sup>. 그러나 표면 도장의 경우에는 새로운 제품이 지속적으로 개발되면서 발전되어 온 것은 사실이나, 점점 가혹해지고 있는 주변의 부식 및 공해환경을 고려한 전처리나 적절한 도장의 선택 등에 있어서 아직도 해결해야 할 과제가 많은 것으로 사료된다. 즉 최근 들어 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등의 배출 증가에 따른 환경오염의 증대는 산성비를 내리게 하는 원인이 되고, 이것은 결국 도막내의 회로저항을 감소시켜 물과 산소에 의한 금속내부로의 침입을 용이하게 하므로써 도막의 열화촉진 및 부식속도를 증대시키는 원인이 된다. 한편 이와 같이 가혹한 부식환경에 사용되는 중방식 도장의 내식성 평가에는 보통 염수 분무시험을 하는 경우가 일반적이고, 최근에는 임피던스법을 도입하여 내식성평가를 하는 경우도 있다. 그러나 현재 사용하고 있는 이들 평가방법들은 도료의 종류는 물론 그 사용되는 환경에 따라 실용상 도장의 설계 및 그 사용에 관한 신뢰성의 문제를 생각하지 않을 수 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 5 종류의 방식 도료를 선택하여 직류분극저항법(D.C polarization method), 사이클릭 볼타모그램법(cyclic voltammogram method) 및 교류 임피던스법(A.C Impedance method)을 함께 병용하여 전기화학적 내식성 평가를 시도하였다. 즉 도료의 종류 및 도막의 두께에 따라 내식성이 어떻게 변화하는지에 대해서 비교 분석하였다. 또한, 이들 종류의 도장 시험편에 대하여 외부인가전압에 의한 가속부식실험을 실시함으로써 전술한 전기화학적 평가 결과와의 일치여부를 비교 고찰함은 물론 음극방식에 의한 방식효과 정도를 각각 분석평가 하였다.

즉 본 연구는 제 1단계로써 콜타르 에폭시(TE), 하이솔리드 에폭시(HE), 페놀 에폭시(PE), 솔벤트 프리 에폭시(SE) 및 세라믹 에폭시(CE)의 5종류의 도료를 철강 시험편에 25 $\mu$ m의 건조도막 두께로 도장하여 해수 중에서의 부식 전위, 분극곡선, 사이클릭 볼타모그램, 임피던스 측정 등에 의한 전기화학적 내식성 평가를 실시하였다. 또한, 제 2단계에서는 도료의 종류별로 건조도막에 50 $\mu$ m의 두께변수를 주어 상기한 방법과 같이 전기화학적 내식성 평가를 실시함은 물론 25 $\mu$ m 건조도막 두께의 실험결과와 비교 고찰하였다. 그리고 제 3단계에서는

250 $\mu$ m 두께의 건조도막으로 칠한 5종류의 시험편에 인위적으로 흠집을 낸 후 외부 인가전압에 의한 가속 부식실험을 실시하여 내공식성의 비교분석 및 상기 1·2단계에서 실시한 전기화학적 평가 결과와의 일치여부를 고찰하였다. 이때 희생양극에 의한 전기방식 효과도 함께 고찰하였다.

이상의 연구결과, 본 논문은 직류 분극저항법 및 사이클릭 볼타모그램 등의 전기화학적 방법을 통하여 도막의 두께에 관계없이 도장의 내식성을 신속하고 정확하게 분석평가 할 수 있을 뿐만 아니라 도장의 내식성에 의한 음극방식의 효과 및 그 적용 등에 있어서도 기초적인 설계지침을 제공할 것으로 기대된다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 부식의 이론

금속재료는 인위적으로 가공 에너지를 공급하여 만든 재료이기 때문에 금속 구조물의 형태를 유지하고 있으나 열역학적으로 에너지가 원래의 안정한 상태 즉, 금속산화물로 되돌아가려는 성질을 가지고 있다.

그러나 금속이 주위 환경과 반응하여 원래의 안정한 산화물 상태로 회귀하기 위해서는 외부 환경과 반응하여야만 하는데 이때 환경과 금속 간에 다음과 같은 조건이 충족될 때 산화물 즉 부식이 발생한다<sup>15~16)</sup>.

첫째, 양극과 음극이 존재하여 전지(corrosion cell)를 형성해야 한다.

둘째, 양극과 음극이 전기적으로 접촉하여 전자의 이동이 있어야 한다.

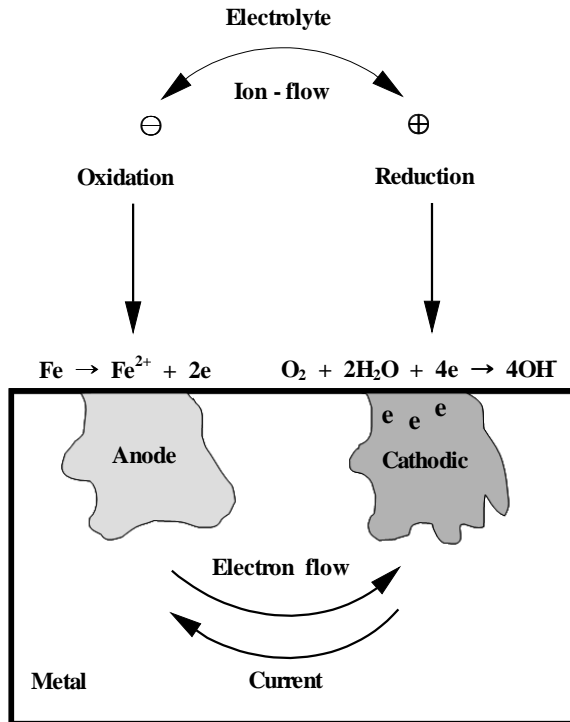
셋째, 전해질이 존재하여 양극과 음극 사이에서 이온의 이동에 의한 전하의 운송이 있어야 한다.

위 조건들을 그림으로 나타내면 Fig. 2.1과 같다. Fig. 2.1에서 알 수 있듯이 부식이 일어나기 위해서는 상기의 모든 조건이 모두 충족되어야만 한다.

여기서 양극(anode)은 이온화 경향이 커서 전류를 금속에서 용액으로 유출하는 전극을 말하고, 음극(cathode)은 상대적으로 이온화 경향이 작고 안정하여 용액으로부터 금속 표면으로 전류가 유입되는 전극을 말한다.

즉, 양극은 식 (2.1)과 같이 어떤 금속(M)이 용해되는 반응에 의해 그 금속(M)이 이온화되는 전극(산화하는 전극)을 말하며, 음극은 식 (2.2)와 같이 양극으로부터 용해된 이온이나 전해질 내에 있던 양이온이 전자와 반응하여 환원 석출하는 전극을 말한다.





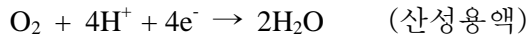
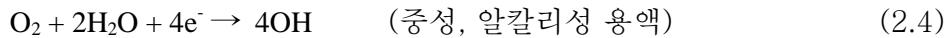
**Fig. 2.1 Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte.**

일례로 해수 중에 침지된 철강의 표면에서 일어나는 부식 현상을 살펴보면 해수 중에는 다량의 이온과 약 8 ppm의 산소를 함유하고 있으므로 전해질로서 작용한다. 이때 철강 구조물의 표면에서는 금속 재료의 불균일(동일상이 아닌 2상이 존재)이나 표면 거칠기의 차이, 금속 응력의 불균일, 표면의 오염도 등과 같은 금속학적인 원인으로 전위차가 생기게 되며, 양극(낮은 이온화 에너지 상태, 이온화 경향이 큼)과 음극(상대적으로 이온화 에너지가 높은 곳)으로 나누어지게 된다.

양극에서는 식 (2.3)과 같은 산화반응이 일어난다.



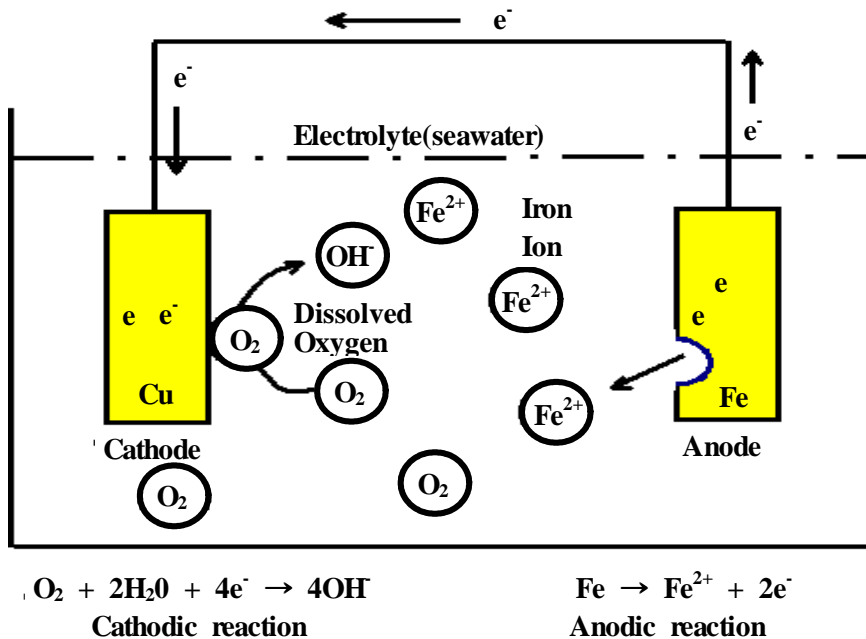
음극에서는 식 (2.4)에서와 같이 중성 및 알칼리성 용액에서는 용존산소의 환원반응이 발생하며 산성용액의 경우에는 수소가 발생되면서 양극부위에서는 계속적으로 부식이 진행되어 진다.



이와 같이 해수에 침지된 철강이 부식되는 현상은 양극과 음극의 에너지차 (전위차)가 그 원인이 되며 에너지 차가 줄어드는 안정한 상태로 회귀하기 위하여 위의 두 반응이 계속하여 진행됨으로써 부식이 연속적으로 일어나게 된다. 여기에서 중요한 사실은 산화와 환원반응이 두 극에서 안정한 상태로 진행해 갈 동안 양극반응과 음극반응이 평형에 도달하면 부식이 발생되지 않을 듯이 보이나 양극과 음극의 전위차는 항상 존재하게 되므로 부식은 끊임없이 일어나게 된다.

또한, 종류가 서로 다른 두 종류의 금속, 즉 이종금속간의 접촉이 있을 때는 전위의 차이가 발생하게 되는데 Fig. 2.2와 같이 높은 이온화 에너지 상태 (이온화 경향이 작음)의 금속인 구리(Cu)가 음극이 되고, 상대적으로 낮은 에너지 상태 (이온화 경향이 큼)의 금속인 철(Fe)이 양극이 되며 전위차로 부식전지가 형성 되어 양극에서 부식이 발생하게 된다.





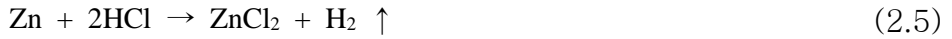
**Fig. 2.2 Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater.**

### 2.1.1 부식의 전기화학적 원리

부식을 환경과의 상호작용에 의한 금속의 “열화현상” 이라고 정의할 수 있으며, 이러한 상호작용은 전기적 전하(charge)의 이동이 수반되는 전기화학적(electro chemical) 관점에서 이해할 수 있다. 부식을 이와 같이 전기화학적 과정으로 이해하기 시작한 것은 1815년 Wollaston이 제안한 이후부터 인데, 부식의 발생 원인뿐만 아니라 부식방지 방법들을 이해하는데 필수적인 것이다.

부식의 전기화학적 과정을 이해하기 위해 염산용액에서 아연이 부식되는 과정을 예로써 설명하면, 염산용액 속에서 아연은 기포를 발생하면서 녹는 것을 볼 수 있는데, 이때 아연(Zn)은 가용성인 염화아연( $\text{ZnCl}_2$ )으로 되고 표면에서는 수소기체가 발생하는 현상이 일어난다.

이것을 화학식으로 표기하면 식 (2.5)와 같다.



그런데 이 반응에서 전하의 전달이 수반되는 전기화학적 과정으로 설명하기 위해서는 두 개의 반응으로 나누어 진다. 다시 말해서 식 (2.5)와 같이 전체적인 화학반응은 식 (2.6), (2.7)과 같이 양극부위에서 발생하는 양극반응(anodic reaction)과 음극부위에서 발생하는 음극반응(cathodic reaction)으로 나누어 생각해 볼 수 있다.

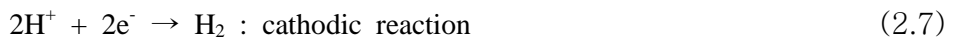
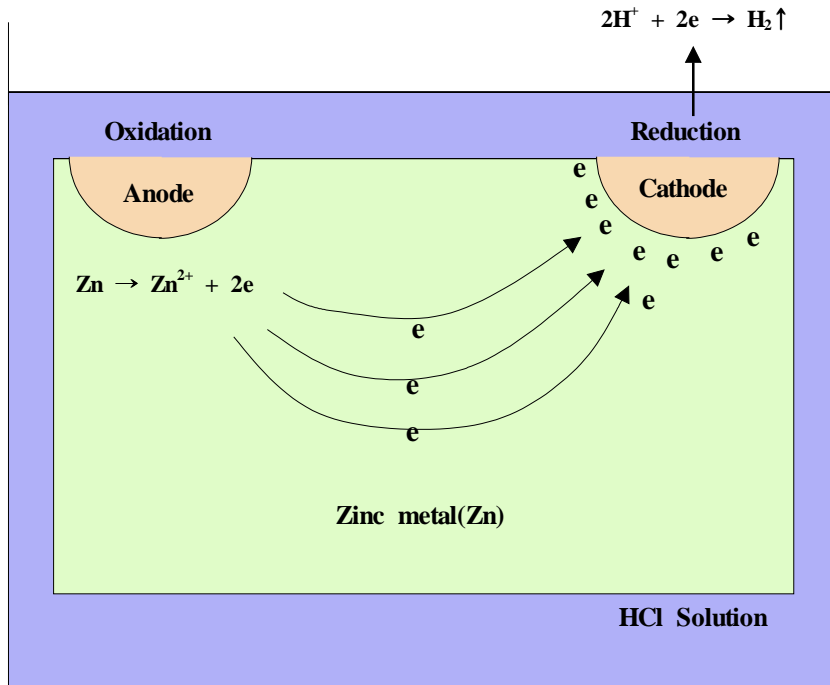


Fig. 2.3에서 보는 바와 같이 양극반응은 금속이 산화(oxidation)되는 반응으로서 전자를 생성시키는 반응이고, 음극반응은 환원(reduction)반응으로써 양극 반응에서 생성된 전자를 소모하는 반응이다. 이 두 개의 반응은 아연금속 표면에서 동시에 그리고 반드시 같은 속도로 발생하게 된다.

그리고 금속 표면에서 이처럼 양극과 음극이 존재하는 이유는

- ① 조직의 불균일
- ② 성분의 불균일
- ③ 응력의 불균일
- ④ 표면상태의 불균일
- ⑤ 환경의 불균일

등의 원인에 의해서 양극과 음극이 존재하게 된다.

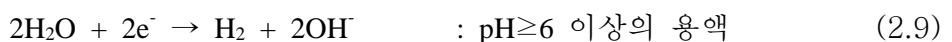
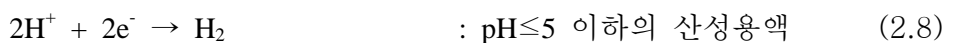


**Fig. 2.3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution).**

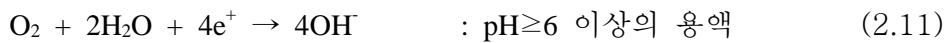
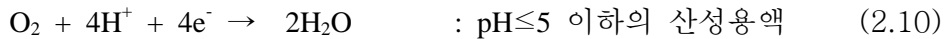
부식이란 위에서 말한 양극반응의 결과라고 할 수 있다. 부식이 진행되기 위해서는 양극반응에서 생성된 전자가 소모될 수 있는 음극반응이 있어야 한다. 양극반응이 모두 금속의 산화반응인 것과는 달리, 음극반응은 부식환경에 따라 다양한 반응이 가능하다.

대표적인 음극반응에는 수소발생 및 산소 환원반응이 있으며, 이 외에도 금속이온의 환원반응도 가능하다. 이러한 반응들을 식으로 표현해 보면 식 (2.8), (2.9), (2.10), (2.11) 및 (2.12)와 같다.

수소발생 반응 :



산소환원 반응 :



금속이온의 환원반응



실제의 부식환경에서는 한가지 이상의 음극반응이 발생할 수도 있는데, 이때는 부식속도도 증가하게 된다.

### 2.1.2 양극과 음극의 정의

전해액 속에 담겨져 있는 두 전기 전도체(전극)의 화합을 갈바닉 전지 (galvanic cell)라 하는데 이는 1791년 전기화학적 작용에 관한 연구를 발표한 이탈리아의 Luigi Galvani의 이름을 딴 것이다. 갈바닉 전지는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸는 것이다. 이와 같은 전지를 단락시키면, 즉 두 전극을 저항이 적은 금속으로 연결하면 (+)전극에서 (-)전극으로 정전류(正電流)가 흐른다. 전해액 내에서 전류는 이온이라고 하는 (+)운반체, 또는 (-)운반체에 의해서 운반된다. 각 이온에 의해서 운반된 전류는 그 이온의 기동성과 전기적 전하에 따라 변화된다. 전해액에서의 (+)전류와 (-)전류의 합은 금속을 통해 전자에 의해서 운반된 전류의 합과 같다. (+)전류가 전해액으로부터 전극으로 들어가는, 즉 화학적 환원이 발생하는 전극을 음극(cathode)이라 한다. 즉 전자의 소비 반응이다. 이러한 음극반응의 예는 앞의 식 (2.7), (2.8), (2.9) 및 (2.10), (2.11) (2.12) 등이다. 반면 (+)전류가 전극을 떠나 전해액 속으로 들어가는, 즉 화학적 산화가 발생하는 전극을 양극(anode)이라 한다. 그 보기로는 앞의 식 (2.6)이 있다. 이처럼 금속의 산화는 항상 양극에서 발생한다.

양극과 음극의 정의에 의하면, 전해 전지(electrolytic cell)나 충전 중의 축전지 등에서는 (+)전극이 양극(anode)이 되고 (-)전극이 음극(cathode)이 된다. 그러나 갈바닉 전지 및 방전 중의 축전지 등에서는 (+)전극이 음극이 되고 (-)전극이 양극이 된다.

일반적으로 다음의 법칙이 성립한다.

**법칙 1 : 양극에서의 반응은 산화반응이고 음극에서의 반응은 환원 반응이다.**

**법칙 2 : 음이온(anion)은 양극으로 이동하고, 양이온(cation)은 음극으로 향해 이동한다.**

### 2.1.3 부식의 발생

부식이 발생되기 위해서는 앞에서 설명한 두 가지 반응 이외에도 몇 가지의 조건이 만족하여야만 된다. 즉 양극반응과 음극반응이 일어나기 위해서는 다음과 같은 조건들이 필요하다.

첫째로, 금속이라는 전자전도체(electronic conductor)가 존재하여야 한다. 이것은 전자가 생성되고 소모되는 반응부위들 사이에 전자의 흐름이 가능한 전도체가 있어야 한다는 것이다.

둘째로, 금속 주변에 이온전도체(ionic conductor)가 존재하여야 한다. 앞에서 살펴본 바와 같이 두 가지 반응에는 모두 이온들이 참여하고 있는데, 이러한 이온의 전달이 가능한 매체가 있어야 한다는 것이다.

마지막으로, 전류의 흐름이 가능한 폐쇄 회로(closed circuit)가 구성되어야 한다는 것이다. 이것은 전자전도체와 이온전도체 사이에서 전류 흐름의 양상의 변환이 있어야 함을 의미하는 것으로서, 계면반응에 의한 전하 전달 과정을 의미한다.

이상에서 열거한 요소들로 부식과정을 설명하면 다음과 같다.

부식환경에 놓인 금속은 특정한 부위에서 양극반응에 의해 금속이 용출 된다. 금속의 용출은 금속의 이온화( $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ )를 의미하며 이때 발생한 전자는 전자전도체인 금속을 통하여 음극부위로 이동한다. 한편 용출된 금속 이온은 이온전도체인 용액을 통하여 확산된다. 음극부위로 이동한 전자는 용액 내에 존재하는 수소이온 또는 산소 등과 결합하는 음극반응을 일으킨다. 음극반응의 반응생성물에는 반드시 이온이 포함되어 있으며, 이러한 이온들은 이온전도체를 통하여 공급(또는 제거)되어야 한다.

한편 금속과 용액의 계면에서는 전자가 이온으로 전환되는 전하 전달작용에 의하여 전기적인 폐쇄 회로의 형성이 가능하게 된다.

이상에서 설명한 다섯 가지 요소들을 종합해 보면 Fig. 2.4에서 보는 바와 같이 1)양극, 2)음극, 3)전자전도체(금속), 4)이온전도체(부식매체), 5)폐쇄 회로로 이러한 다섯 가지 요소들은 부식의 필요충분한 인자들로서 이 요소들이 갖추어지면 반드시 부식이 진행되며, 반대로 다섯 가지 요소 중 어느 하나만 결핍되어도 부식은 진행되지 않는다. 부식을 방지하기 위한 방식방법을 생각할 때 부식반응인 양극반응을 억제할 수 있는 방안에만 집착하는 경향이 있으나, 이상에서 언급한 다섯 가지의 요소 중에서 어느 하나를 억제함으로서도 충분한 방식효과를 얻을 수 있다.

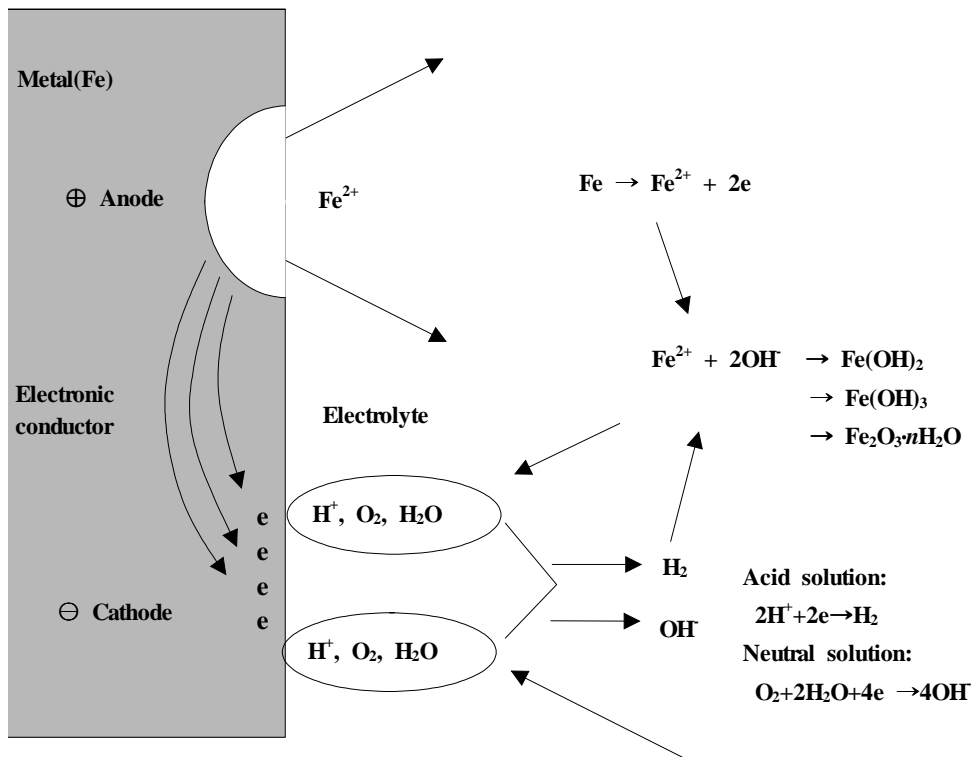


Fig. 2.4 Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.

## 2.1.4 기전력 계열과 갈바닉 계열

전해질 용액속에 침지된 금속은 그 이온과 평형 상태를 이루게 되고 그 금속 특유의 전위값을 갖게 된다. 이 전위를 起電力(EMF:electro motive force)이라고 한다. 기전력은 반전지 전위(half cell potential) 혹은 산화/환원 전위(redox potential)라고도 하는데 부식은 물론 電池(battery) 작용을 이해하는데 매우 중요한 것이다.

이상에서 설명한 기전력을 표준 상태에서 그 크기 순서로 나열한 것을 기전력 계열(EMF series)이라고 한다. 이 계열에서 하단에 위치하는 것은 상단에 위치하는 금속 보다 이온화 경향 즉 부식 경향이 크다는 것을 의미한다.

Table 2.1에 중요한 금속들의 기전력을 예시하였다. 그리고 기전력 계열보다 부식관련 문헌에서 자주 사용되는 것으로써 갈바닉 계열(galvanic series)이 있다. 기전력 계열은 순수한 금속의 경우에만 적용 가능한 반면에 실용 재료는 여러 가지의 금속이 적절하게 섞인 합금 형태로 사용되는 것이 보통이므로 이러한 합금까지도 포함된 갈바닉 계열이 자주 이용된다. 이 갈바닉 계열은 주어진 환경에서 실제 측정된 전위에 따라 금속과 합금을 차례대로 배열한 것이다.

**Table 2.1 The series of electro motive force for various metals.**

metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode	metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode
Pd/Pd <sup>2+</sup>	+0.987	Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.440
Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.799	Fe/Fe <sup>3+</sup>	-0.036
Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0.788	Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0.744
Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0.337	Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.763
Cu/Cu <sup>+</sup>	+0.522	Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1.029
H <sub>2</sub> /H <sup>2+</sup>	0.000	Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1.630
Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0.126	Al/Al <sup>3+</sup>	-1.662
Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0.136	Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.363
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.250	Na/Na <sup>+</sup>	-2.714
Co/Co <sup>2+</sup>	-0.277	K/K <sup>+</sup>	-2.925
Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0.403	Li/Li <sup>+</sup>	-3.045

갈바닉 계열에는 부동태 상태의 전위도 포함하고 있으므로 사용이 편리하다. 그리고 Table 2.2에 해수에서의 갈바닉 계열을 나타내었다.

Table 2.2에서 상단에 위치한 금속은 아래쪽의 금속에 비해 귀(貴)한 전위를 가지며 두 종류의 금속이 접촉하게 되면 하단의 금속은 부식이 촉진되는 반면, 상단의 금속은 보호된다. 이 갈바닉 계열이 널리 이용되고 있으나 사용상에 주의하여야 할 점은 주어진 환경에서의 전위 계열이므로 부식환경이 달라지면 전위 계열도 크게 달라질 수 있다는 점이다. 다시 말해서 Table 2.2와 같은 내용은 해수에서의 갈바닉 계열로써 담수나 토양 등 다른 분위기에서는 사용할 수 없다.



**Table 2.2 The galvanic series of various metals in sea water.**

Noble or cathodic	Platinum Gold Graphite Titanium Silver Hastelloy(62Ni,18Cr,18No) 18-8 stainless steel (passive) Inconel (passive) (80Ni,13Cr,7Fe) Nickel (passive) Monel (70Ni, 30Cu) Cupronickels (60-90Cu, 40-10Ni) Bronze (Cu-Zn) Copper Brass (Cu-Zn) Hastelloy b(62Ni, 18Cr, 18No) Inconel (passive) (80Ni, 13Cr, 7Fe) Nickel (passive) Tin Lead 18-8 stainless steel (active) Cast iron
Active or anodic	Steel or iron 2024 aluminum (4.5Cu,1.5Mg, 0.6Mn) Cadmium Zinc Magnesium and Magnesium alloy

## 2.1.5 부식전지의 종류

### 1) 이종 금속 전극 전지(異種金屬電極電池; dissimilar metal electrode cell)

이종의 2가지 금속 즉 기전력 계열이 서로 다른 금속이 접촉하였을 때 전위가 낮은 금속이 양극이 되고 전위가 높은 금속은 음극이 되어 전위가 낮은 금속은 산화하여 부식하게 된다. 예를 들면 철관(iron pipe)에 연결된 동관(copper pipe), 강(鋼) 선체에 접촉하고 있는 청동(靑銅) 프로펠러 등은 Fig. 2.2와 같은 전지형성이 그 좋은 예이다.

또한 같은 금속이라 하더라도 냉간 가공한 금속과 어닐링(annealing)한 금속의 접촉이나, 결정립(結晶立)과 결정 입계(結晶粒界), 방위(方位;orientation)가 서로 다른 결정면(結晶面) 사이의 접촉 등에서도 이 전지는 형성된다.

## 2) 농담전지(濃淡電池; concentration cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 서로 다른 조성을 가진 용액 속에 있으면서 전기적 접촉을 가지는 경우 농담전지가 형성되며 두 가지 종류가 있다.

첫번째는 Fig. 2.5에서 처럼 염농담 전지(鹽濃淡電池; salt concentration cell)로서 묽은 용액(D:dilution) 속의 구리전극에서 구리가 분해되면서 양극이 되고 진한 용액(C:concentration) 속의 구리 전극은 음극이 된다.

그러므로 두 용액의 농도는 평형 상태로 도달한다. 농담전지의 두번째 경우는 산소 농담전지(酸素濃淡電池; oxygen concentration cell or differential aeration cell)로서 실제의 부식 환경에서는 이 전지가 많이 형성된다.

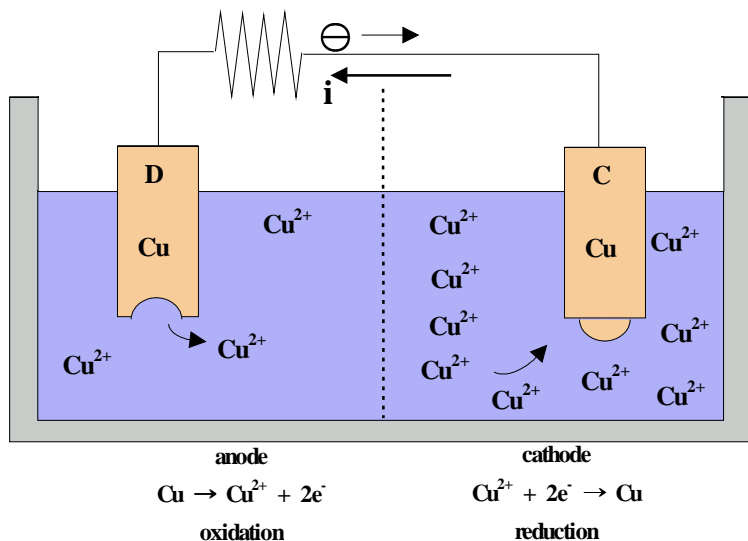
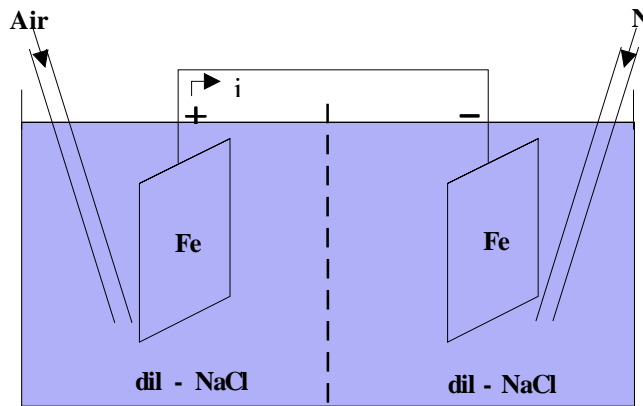


Fig. 2.5 Schematic diagram of salt concentration cell.

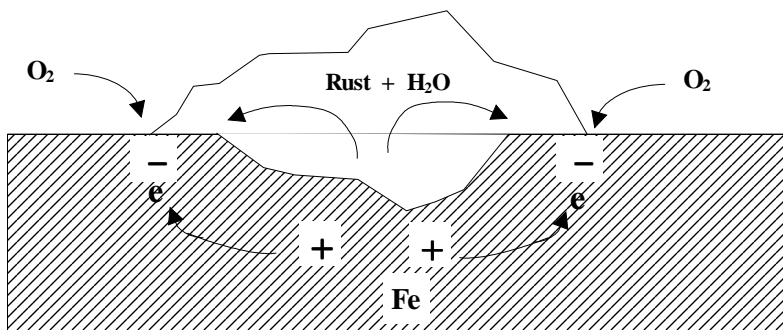
예를 들어, Fig. 2.6에서 나타내는 바와 같이 철이 묶은 염화나트륨 용액 속에 노출되어 있다고 하면 다음과 같다.



**Fig 2.6 Schematic diagram of oxygen concentration cell.**

즉, 한쪽 용액에는 산소를 계속 공급하고 다른쪽 용액에는 질소를 공급함으로써 산소의 농도 차이가 생길 경우 산소농도가 높은 쪽의 철전극은 음극이 되어 부식속도가 느리고, 산소농도가 낮은 쪽의 철전극은 양극이 되어 부식속도가 훨씬 빠르다. 이러한 형태의 전지는 두개의 관(pipe)의 사이에서 생기는 틈새부식(crevice corrosion)을 설명하여 준다. 즉 틈새에서는 다른 부분에 비해서 산소 농도가 낮기 때문에 양극이 되어 부식이 촉진된다.

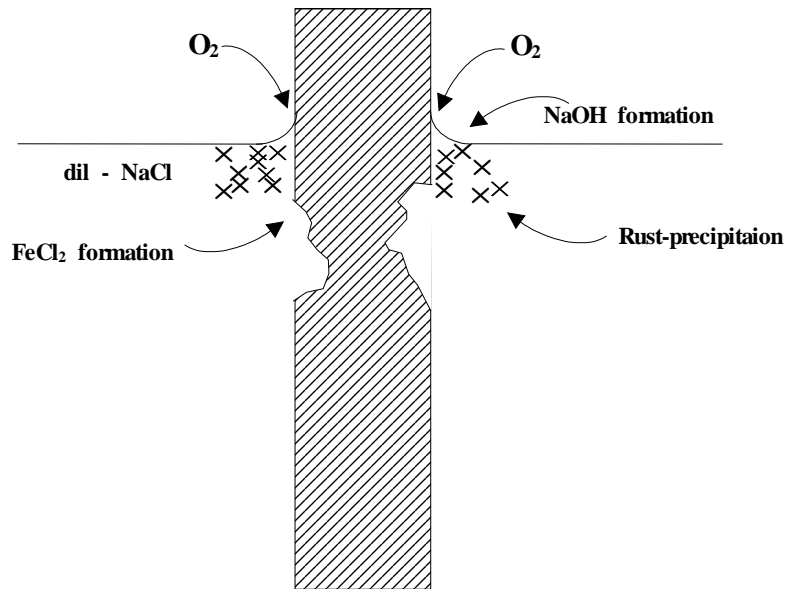
또 다른 예로서 Fig. 2.7 및 Fig. 2.8에서 보이는 바와 같이 녹(rust) 및 수면 부근에서의 부식을 생각할 수 있다.



**Fig. 2.7 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.**

Fig. 2.7 및 2.8에서와 같이 녹이나 기타 다른 부식 생성물로서 덮인 부분은 다른 부분에 비해 산소농도가 적어서 양극이 되어 부식이 촉진된다.

수면에 가까운 부분은 수면에서 먼 부분보다 산소 농도가 많아서 음극이 되며 따라서 수면에서 먼 부분의 부식이 촉진되는 것을 알 수 있다.



**Fig. 2.8 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.**

### 3) 온도차 전지(溫度差電池;differential temperature cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 같은 조성의 전해액 중에 있을 때 온도 차이에 의해서 생성되는 전지이며, 열교환기, 보일러 등의 부식원인이 된다. 이 전지의 기본 원리 및 그 실제 중요성에 대해서는 다른 전지만큼 잘 알려져 있지 못하다.

예로서, 구리전극이 황산구리 용액에 담구어져 있을 경우 고온 측의 구리 전극은 음극이 되고 저온 측의 구리전극은 양극이 된다. 따라서 전지를 단락 시키면(short circuit) 고온 측의 구리전극에서는 환원반응이 발생하고 저온 측의 구리전극에서는 산화반응이 일어난다.

또 다른 예로서, 공기로 포화된 묽은 염화나트륨 용액 속에 있는 철을 생각해 보면 고온 측 전극이 음극이 된다. 그러나 통기(通氣; aeration), 교반(攪拌; stirring)등의 조건에 따라 극성이 바뀌는 경우도 있다.

## 2.1.6 부식의 종류

### 1) 균일 부식

금속 표면이 균일하게 부식하여 감소되는 것을 균일 부식이라 하며 탄소강을 대기, 담수, 해수 등의 자연 환경에서 사용할 때에 볼 수 있으며 속도는 대부분 1년에 0.1mm 정도이나 실제로는 녹이 불균일하게 부착하거나 부착물이 축적하는 것 등으로 부식환경이 불균일하므로 부식속도가 커지게 되어 국부 부식이 발생되므로 실용상 국부부식이 더 중요하다.

### 2) 국부 부식

금속면이 불균일한 것의 대표적인 예는 용접부위이며 용접한 강이 부식환경에 있을 때 집중적으로 부식이 발생하는데 이것은 모재와 용접부위가 화학적 성분 및 금속적 조직이 다르게 되어 일종의 이종금속 접합시의 부식형태로서, 환경의 불균일로 생기는 대표적인 부식이다.

예를 들면 조개껍질 등의 부착에 의해 금속 표면에 산소 공급량이 서로 다른 경우에 발생하는 것을 통기차 부식이라 하는데 발전소의 급수기 냉각관이나 해수 펌프 등에 패류들이 부착하여 부착물 밑면의 냉각관 표면에는 산소가 공급되기 어려운 경우도 있다. 이 경우에 부착물의 밑면에 산소가 들어가기 어려운 부분에 국부 부식이 생기게 된다. 국부 부식에는 개구가 열려진 형태의 것이 많다. 이때 발생하는 전형적인 공식은 스텐인레스강 등과 같이 내식성이 있고 부동태화하고 있는 금속에 생긴다.

부동태화하고 있는 금속은 표면에 부동태 피막이라고 말하는 수십 Å의 얇은 피막이 생성되고 이 피막의 방식 능력이 크므로 물과 대기 중에 부식하지 않는 것이 보통이다. 그러나 염소 이온이 환경 중에 존재한다면 일부 부동태 피막이 파괴되어 이 부분에서 급속히 부식이 진행하여 공식이 된다.

### 3) 이종 금속 접촉 부식

금속은 부여된 환경에 따라 어떤 값의 전위를 갖는다. 이 전위는 같은 환경 중에서도 금속의 성분에 따라 다르고, 동일한 성분의 금속도 환경에 따라 다르다. 따라서, 같은 환경 중에서도, 이종금속을 연결조합시킨 구조물에서는 이종 금속간의 전지작용 때문에 접촉부식이 일어난다.

예로, 해수용 스테인레스강 펌프류 등에 아연이나 주석 등을 희생양극으로 부착 시키는데, Table 2.3에서 알 수 있듯이 희생양극인 아연의 경우 전위가 낮아 양극으로 작용하고 스테인레스는 전위가 높아 음극으로 작용하여 아연은 자기를 희생하면서 부식하게 된다. 해수 계통 설비는 아연이나 알루미늄을 희생양극으로 이용하고 배관, 펌프, 급수기 냉각관을 부식으로부터 보호하고 있다. 이종금속 부식은 용액을 전해질로 하여 전자를 구성하기 때문에 전류가 흐르기 쉬운 정도, 즉 용액의 전기 전도도의 영향을 강하게 받는다.

따라서 전기전도도가 아주 낮은 화력·원자력 발전소의 급수, 증기 환경 하에서는 이종금속 간의 접촉부식 문제는 거의 발생하지 않으나, 해수 사용 설비에서는 해수의 전기 전도도가 높아 이종 금속 문제가 발생하므로 절연, 라이닝 등의 대책이 불가피하다.

**Table 2.3 Corrosion potentials of metals in seawater.**

Metal		Potential(mV/SCE)	Metal		Potential(mVSCE)
Active	Mg	-1600	Active	Ni	- 80
	Zn	-1070		Bronze(70-30)	-350
	Al(99.95%)	-780		Stainless steel	- 50
	Cd	-450~-650		Monel(70-30)	- 50
	Steel	-500		Ag	-120
	Pb	-460		Au	+90
	Sn	-270		Pt	+160
Noble	Bronze(60-70)	-240	Noble		

#### 4) 통기차 부식

수용액 중에서 산소농도 차에 의해 통기차 전지 (산소농담 전지)를 형성하여 발생하는 부식을 통기차 부식이라고 한다. 산소농도가 적은 곳과 큰 곳을 연결시에 적은 곳이 양극, 큰 곳이 음극이 되어 양극 쪽이 부식되며 해수 설비에서 침식이 불균일화하게 되는 많은 원인은 통기차 부식 때문이다.

예를 들면, Fig. 2.9에서 보는 바와 같이 녹비듬 주변에는 산소의 공급이 많이 되고 녹비듬 밑은 산소공급이 적게 되므로써 양극이 되며, 산소공급이 잘 되는 주변에서는 음극이 형성되므로 녹비듬 밑에서 국부 부식이 진행되어지기 때문에 녹이 녹을 만든다고 한다. 이 외에도 외부로부터 국부적인 스케일 부착이나 패류 껍질 등 이물질의 부착도 통기차 부식을 일으키는 원인이 되므로 점점 보수시 완전히 제거해야 한다.

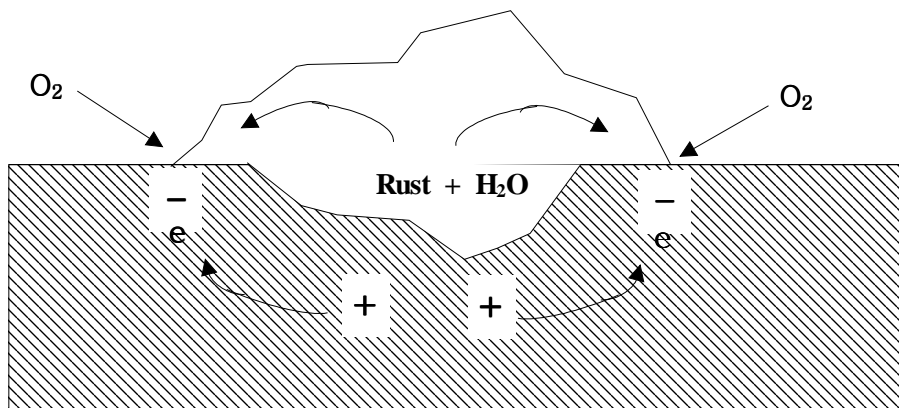


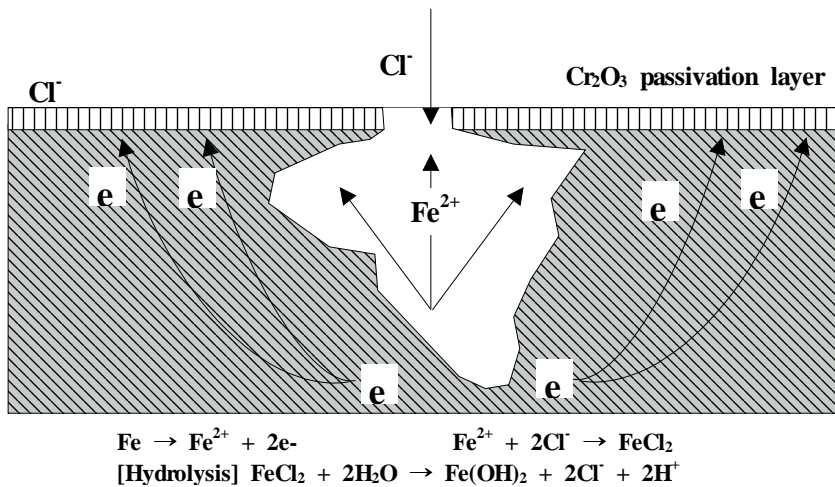
Fig. 2.9 Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust.

#### 5) 공 식

깊은 구멍이 있는 국부 부식을 공식이라 말하며 탄소강에서는 부식성이 비교적 약한 환경, 그 예로는 미량의 염소 이온을 함유한 급수와 증기 환경 중에서 공식이 발생하나 전형적인 것은 스테인레스와 같이 부동태로 되어 있는 금속에서 발생한다.

내식성을 부여하는 부동태 피막은 해수 등의 염소 이온이 있으면 구멍이 생겨 보호성을 상실한다.

이러한 공식도 전지 작용으로 진행된다. 스테인레스강은 많은 금속에 비해 귀(貴)한 전위를 가지며 그 이유는 부동태 피막이 있기 때문이다. 그러나 일부분에 부동태 피막이 파괴되면 그 부분은 비(卑)한 전위를 가지게 되므로 부동태 피막이 존재하는 부분이 음극, 파괴된 부분은 양극이 되는 전지를 형성한다. 이때 양극의 면적은 음극보다 훨씬 작으므로 양극부위의 부식전류밀도가 높아져 부식속도가 빠르게 된다. 또 공식이 진행되는 과정에서 공식 내부에 염소 이온의 축적과 pH의 저하도 일어나 부식반응이 지속된다.



**Fig. 2.10 Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.**

공식은 Fig. 2.10과 같은 모양을 나타내며 공식된 내부에 금속 이온(양이온  $\text{Fe}^{2+}$ )이 용출하면 전기적 중성을 가지기 위해 염소 이온(음이온  $\text{Cl}^-$ )이 공식 내부에 모여 농축한다. 부식 생성물인  $\text{FeCl}_2$ 는 물과의 가수분해로 수소 이온( $\text{H}^+$ )을 만들어 pH를 저하시킨다.



## 6) 틈새 부식

틈새 부식은 가스켓, 볼트(bolt), 너트(nut) 취부면, 금속들을 조합한 면 및 스케일(scale)과 패류 껍질 등의 각종 부착물의 하부 등의 틈새에 일어나는 부식을 말한다. 외부 용액과 비교하면 틈새에는 산소가 공급되기 어렵기 때문에 통기차 전지가 형성되어 통기차 부식이 발생하며 보일러의 내부 스케일(scale) 및 해수 사용 복수기, 해수 사용 펌프, 배관 등에 패류나 이물질 부착으로 부착물 직하부에서 통기차 부식이 발생한다. 특히 해수 사용 펌프나 배관 등 스텐리스강을 사용하는 재료에서는 Fig. 2.11에서와 같이 부동태 피막이 해수 중의 염소이온으로 인해 부식이 급속하게 진행된다.

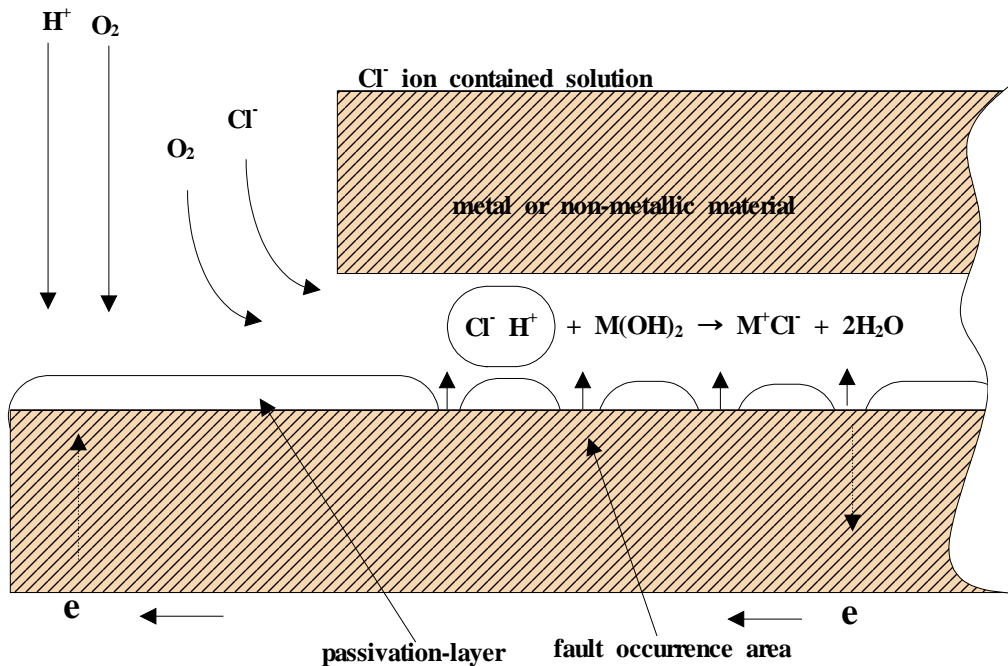


Fig. 2.11 Schematic diagram of crevice corrosion.

### 2.1.7 전위(potential)

물질을 이루는 원자들이 고유한 에너지를 갖고 서로 결합하고 있다. 금속이 물질로 존재하는 이유나 산화 또는 환원반응이 일어나는 이유도 이 에너지가 다른 형태로 변하는 에너지의 변동에 기인한다고 사료된다<sup>17)</sup>.

금속이 주위 환경과 반응하여 부식되는 현상은 이러한 에너지 개념을 전극 전위로 나타냄으로써 이해되고 있다.



$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.14)$$

즉, 금속 (M)이 식 (2.13)에서 금속이온( $M^{n+}$ )의 상태로 변할 때의 에너지 변화  $\Delta G$ 와 에너지 상태의 변화를 유발하는 구동력  $\Delta E$ (이 경우 통상  $E$ 로 표기한다.)와는 식 (2.14)와 같은 상관관계로 나타낸다. 식(2.13)과 같이 금속이 수용액에서 반응하고 있을 때 전극반응의 전위를 Nernst식으로 표시하면 식 (2.18)과 같다. 금속이온이 포함된 수용액에서 금속이온의 농도가 변하면 농도가 변화된 만큼 그 금속의 전위 또한 달라지게 되는데, 이온의 경우 화학 포텐셜은

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2.15)$$

이다. 수용액 계면에서의 금속과 금속이온의 전체 에너지 변환을 고려해야 하기 때문에 위의 식(2.13) 반응의 경우는

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[M^{n+}][e]^n}{[M]} \quad (2.16)$$

으로 나타낼 수 있으며,  $[e]$ 와  $[M]$ 은 규약에 의해 unity로 간주하게 된다.

그러므로 상기 식 (2.16)은

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln[M^{n+}] \quad (2.17)$$

이 된다. 여기에  $E = -\frac{\Delta G}{nF}$  를 대입하면

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\text{산화형의 활동도}}{\text{환원형의 활동도}} \right\}$$

위의 식에서 자연계수를 상용계수로 고치면

$$\begin{aligned} &= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \left\{ \frac{\text{반응물의 활동도}}{\text{생성물의 활동도}} \right\} \\ &= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]} \end{aligned} \quad (2.18)$$

n: 반응에 관여한 전자의 수

F: 패러데이상수 (96,487 C/mol)

R: 기체상수 (8.314 J/mol °K)

T: 절대온도 (°K)

식 (2.18)과 같은 에너지 차를 전위 값으로 나타내는 Nernst 식을 얻을 수 있다. Nernst 식에서 구한 금속의 반응 구동력인 전위(E)를 평형전위라고 하는데 식 (2.18) 에서 1atm, 25℃, 금속이온 1mol 상태에서 구한 전위를 표준전극 전위( $E^0$ )로 나타내고 있다. 일례로 Fe의 표준전극전위를 구해보면 다음과 같다.

$$\mu_{Fe^{++}}^{\circ} (Standard\ chemical\ potential) = 20,300\ cal \quad (2.19)$$

$$E = -20,300\ cal / nF \quad (2.20)$$

$$E = \frac{-20300 \times 4.2J}{2 \times 96500C} = -0.44$$

이와 같이 구한 각종 전극의 표준전위를 Table 2.4에 나타내었다<sup>18)</sup>.

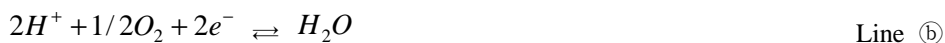
**Table 2.4 Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs SHE at 25 °C<sup>18)</sup>.**

Electrodes	Electrode reaction	E°/V
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> +3e <sup>−</sup> ⇌ Au	+ 1.50
Cl <sup>−</sup> /Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> +2e <sup>−</sup> ⇌ 2Cl <sup>−</sup>	+ 1.3595
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> +4H <sup>+</sup> +4e <sup>−</sup> ⇌ 2H <sub>2</sub> O	+ 1.229
O <sub>2</sub> /OH <sup>−</sup>	O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4e <sup>−</sup> ⇌ 4OH <sup>−</sup>	+ 0.401
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Pt	+ 1.20
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pd <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Pd	+ 0.987
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> +e <sup>−</sup> ⇌ Ag	+ 0.799
PbO <sub>2</sub> /PbSO <sub>4</sub>	PbO <sub>2</sub> +SO <sub>4</sub> <sup>2−</sup> +2H <sup>+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ PbSO <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O	+ 1.685
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ 2Hg	+ 0.789
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> +e <sup>−</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	+ 0.77
Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> +e <sup>−</sup> ⇌ Cu	+ 0.521
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Cu	+ 0.337
Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Sn <sup>2+</sup>	+ 0.15
Pt/H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ H <sub>2</sub>	0.0
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Pb	- 0.126
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Sn	- 0.136
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Ni	- 0.250
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Co	- 0.277
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Cd	- 0.403
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Fe	- 0.44
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> +3e <sup>−</sup> ⇌ Cr	- 0.74
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Zn	- 0.76
Nb <sup>3+</sup> /Nb	Nb <sup>3+</sup> +3e <sup>−</sup> ⇌ Nb	- 1.10
Ti <sup>2+</sup> /Ti	Ti <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Ti	- 1.63
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> +3e <sup>−</sup> ⇌ Al	- 1.662
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Mg	- 2.363
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> +e <sup>−</sup> ⇌ Na	- 2.714
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> +2e <sup>−</sup> ⇌ Ca	- 2.870
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> +e <sup>−</sup> ⇌ K	- 2.925
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> +e <sup>−</sup> ⇌ Li	- 3.045

## 2.1.8 전위 - pH도

어떤 일정한 온도에서 금속, 금속이온 및 금속화합물이 안정하게 존재하는 전위와 pH영역을 나타낸 상태도를 전위-pH도라고 한다<sup>19)</sup>. 일반적인 철의 전위-pH도를 나타내면 Fig. 2.12과 같다.

실선(이하 경계선)은 상하, 좌우로 표시되어 있는 화학층간의 평형 전위와 pH를 나타낸 선이다. 경계선으로 구별되는 각 영역은 대응하는 화학의 존재 상태에 따라 불활성역(immunity), 부식역(corrosion), 부동태역(passivity)으로 분류된다. Fig. 2.12의 Fe로 표시된 영역은 철이 금속 상태에서 안정하다는 뜻으로 부식이 일어나지 않는 불활성역이며,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $HFeO_2^-$ 로 표시된 영역은 철이 가용성 이온상태로 불안정한 영역, 즉 부식이 일어나는 부식역을 뜻한다. 반면에 산화물이나 수산화물 등 난용성(難溶性) 금속 화합물이 되는 안정한 영역을 부동태 역이라고 하는데 그림의  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ 로 표시한 부분에 해당된다. 점선 ①과 ②는 각각 수소 발생 반응의 평형전위와 산소 발생 반응의 평형 전위를 뜻한다



임의의 pH에서 침지된 철의 전위가 점선 ①보다 낮으면 수소 가스가 발생하고, 점선 ②보다 높으면 산소 가스가 발생한다. 임계선 ①은 pH와는 관계없이 점선 ①보다 비(卑)한 전위 값을 나타낸다. 그것은 수소 발생 반응과 철의 용해 반응이 동일한 전위(half cell에서)에서 일어나는 것을 의미하며 용존 산소 등의 산화제나 불안정한 착이온이 없는 경우 식(2.21)와 같이 수소 가스가 발생되면서 용해하는 것을 의미하게 된다.

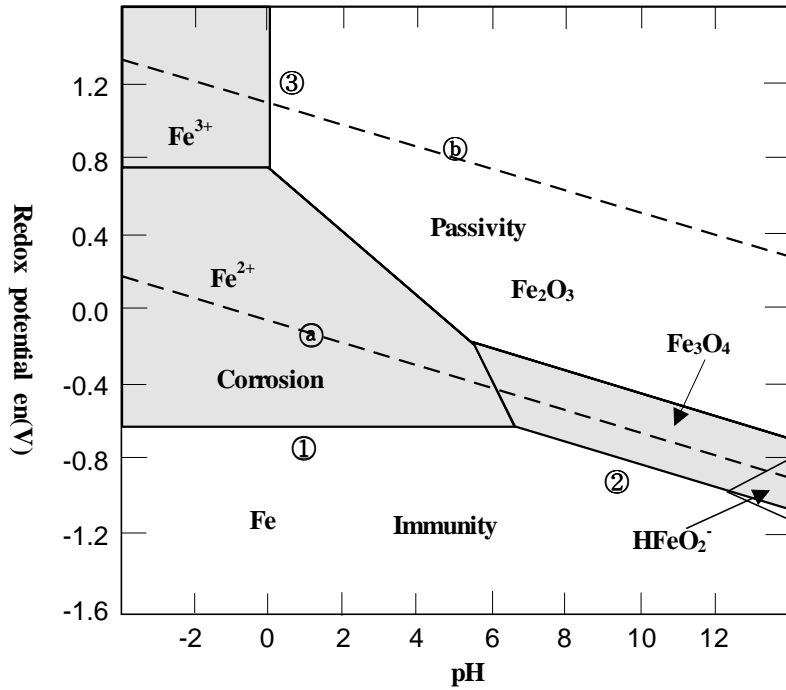
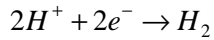
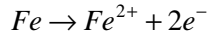
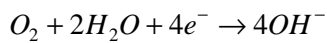
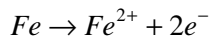
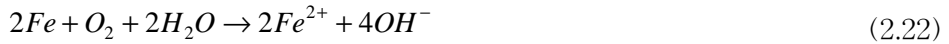


Fig. 2.12 E-pH diagram of Fe-H<sub>2</sub>O (298°K, ion activity: 10<sup>-6</sup> (mol/l)<sup>18</sup>).



그러나 산성 수용액 중에 어떤 일정한 농도 이상의 용존산소가 있다면 철의 전위는 점선 ③보다도 높게 되어 식 (2.21)과는 달리 식(2.22)와 같은 철의 산화 반응과 용존산소의 환원반응으로 일어나게 된다.





이와는 비교되어 구리와 같이 어떤 pH에서의 부식전위가 수소발생 반응의 평형전위보다 높은 금속은 용액 중에 산화제나 착이온이 존재하지 않는 한 수소발생형 부식은 일어나지 않는다. 그러나 금속의 전기화학반응은 임계선 (Fig. 2.12의 line ①과 같은)을 중심으로 어떤 영역에서 일어나는 반응으로서 그 순간에 측정되는 전위는 전기화학반응의 상태인, 즉 부동태 영역반응, 활성태 영역반응, 그리고 불활성 영역의 반응인지를 확인할 수 있는 데이터가 된다.

그러므로 Fig. 2.12에서 철의 용해반응과 수소의 발생반응이 동일 전극에서 진행 한다면 반쪽 전극반응(half cell reaction) 들의 복합 전극반응인 혼성전위 (mixed potential)로서 나타나게 된다. 분극곡선도 상에서 말하는 분극전위도 동일한 개념의 전위이다.

### 2.1.9 분극 (polarization)

평형상태에 있는 전극의 전위(가역전위)에서나 혹은 비평형상태에 있는 전극의 전위인 부식전위(비 가역전위)에서 외부로부터 인위적으로 전류를 공급 받게 되면 전위는 귀(noble) 방향(전극이 양극으로 작용할 때) 혹은 비(ignoble) 방향 (전극이 음극으로 작용할 때)으로 변하게 된다. 이렇게 인위적으로 전극의 에너지상태를 변화시킬 때 전위가 변하는 현상을 분극(polarization)이라고 하고 변한 전위를 분극전위(polarization potential), 변한 전위량( $E-E_0$ )을 과전압(over potential, over voltage,  $\eta$ )이라고 한다.

분극전위와 부식전위가 다른 점은 분극전위에서는 외부에서 인위적으로 전류를 공급 받았기 때문에 공급된 양만큼의 양극전류( $i_a$ )와 음극전류( $i_c$ )의 크기에서 차이가 발생하는데 비해, 부식전위에서는 양극전류와 음극전류의 크기가 서로 같은 값을 나타낸다.

즉 분극전위는 외부에서 전류를 공급하여 인위적으로 금속의 에너지를 변화시킨 상태이며 부식전류는 수용액상태에서 자연적으로 일어나는 전기화학반응에 의해 양극과 음극의 에너지 상태가 같은 것으로서 다시 말해서 반응속도가 동일한 상태이다.

따라서 인위적으로 부식 계에 에너지를 공급하여 일어나는 분극(polarization) 현상은 부식 계에서 장시간에 걸쳐 발생할 수 있는 반응들에 대한 정보를 단시간에 얻게 하여 주는 일련의 과정으로서 현재로서는 대단히 유용한 분석방법이 되고 있다. 즉, 부식반응이 진행되고 있는 활성화 단계에서는 활성화분극(activation polarization)을 측정하여 부식진행 속도를 알아낼 수 있고, 금속/전해질 계면에서의 농도차이로 인하여 발생하는 농도분극(concentration polarization)을 고찰함으로써 물질의 이동과 저항성을 알 수가 있다. 또한 인위적으로 에너지를 가하여 금속표면을 산화시킬 경우(양극분극 시킬 경우)에는 산화피막이 부식에 대한 저항성을 어느 정도 가지게 되는지를 저항분극(resistance polarization)으로 추정할 수가 있다.

분극현상을 통해 부식 계의 정보를 얻는 방법은 1905년에 들어 Tafel에 의해서 금속의 용해반응과 수소발생반응이 활성화분극에 의해 지배된다는 것이 확인되면서부터였다. 비록 당시에는 실험에 의해 고찰된 실험식이었을 뿐이었으나, 그 후 Butler와 Volmer에 의해 이론적으로 정립되어 현재에 이르고 있다. 위의 분극거동에 대한 대표적인 이론식을 아래에 나타내면 다음과 같다<sup>19)</sup>.

### 1) Butler Volmer 식

$$i = i_{cor} \left( \exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right) \quad (2.23)$$

$$(\eta_c = E - E_{cor})$$



만약 과전압이 10mV 이하일 경우에는 ( $e^x = 1+x$ ) 이므로

$$\begin{aligned}
 i &= i_{cor} \left( \left( 1 - \frac{\alpha n F \eta_c}{RT} \right) - \left( 1 + \frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right) \right) \\
 &= i_{cor} \frac{-n F \eta_c}{RT} \\
 \therefore i_{cor} &= \frac{RT i}{n F \eta_c}, \left( R_p = \frac{\eta_c}{i} = \frac{RT}{n F i_{cor}} \right) \quad (2.24)
 \end{aligned}$$

## 2) Stern Geary 식

① 과전압이 20mV ~ 50mV 일 경우

$$\begin{aligned}
 i &= i_{cor} \left( \exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right) \\
 &= i_{cor} \left( 10^{\frac{-\alpha n F \eta_c}{2.3 RT}} - 10^{\frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{2.3 RT}} \right) \\
 &= i_{cor} \left( 10^{\frac{-\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{-\eta_c}{\beta_a}} \right) \\
 (\beta_c &= \frac{2.3 RT}{\alpha n F}, \beta_a = \frac{2.3 RT}{(1-\alpha) n F}, 10^x = 1 + 2.3x) \\
 &= i_{cor} \left( \left( 1 - \frac{2.3 \eta_c}{\beta_c} \right) - \left( 1 + \frac{2.3 \eta_c}{\beta_a} \right) \right)
 \end{aligned}$$

$$= 2.3\eta_c \cdot i_{cor} \cdot \left( \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c \cdot \beta_a} \right) \quad (2.25)$$

$$\therefore i_{cor} = \frac{1}{2.3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \left( \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_a \cdot \beta_c} \right)$$

② 음분극에 농도분극이 일어날 경우가 대단히 크므로

$$i_{cor} = \frac{\beta_a}{2.3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \quad (2.26)$$

Stern Geary 식의 개략도를 Fig. 2.13 나타내었다.

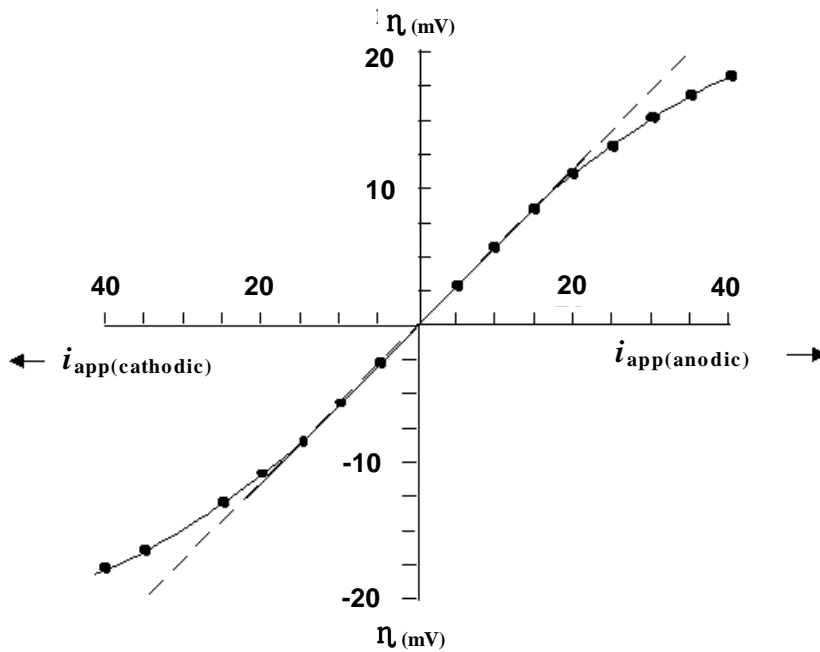


Fig. 2.13 Polarization curve for Stern Geary's equation<sup>18)</sup>.

### 3) Tafel 식

$$i = i_{cor} \left( \exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT} \right)$$

에서 과전압이 50mV 이상의 경우는 2차항을 무시할 수 있기 때문에

$$i = i_{cor} \left( \exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} \right)$$

이 된다. 여기서 양변을 log로 취하면

$$\log i = \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log i$$

$$\eta_c = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log i$$

$$= a + b \log i$$

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log i_{cor}, \quad b = -\frac{2.3RT}{\alpha n F} \quad (2.27)$$

$$\therefore i_{cor} = i$$

상기한 Tafel 외삽법을 Fig. 2.14에 나타내었다.

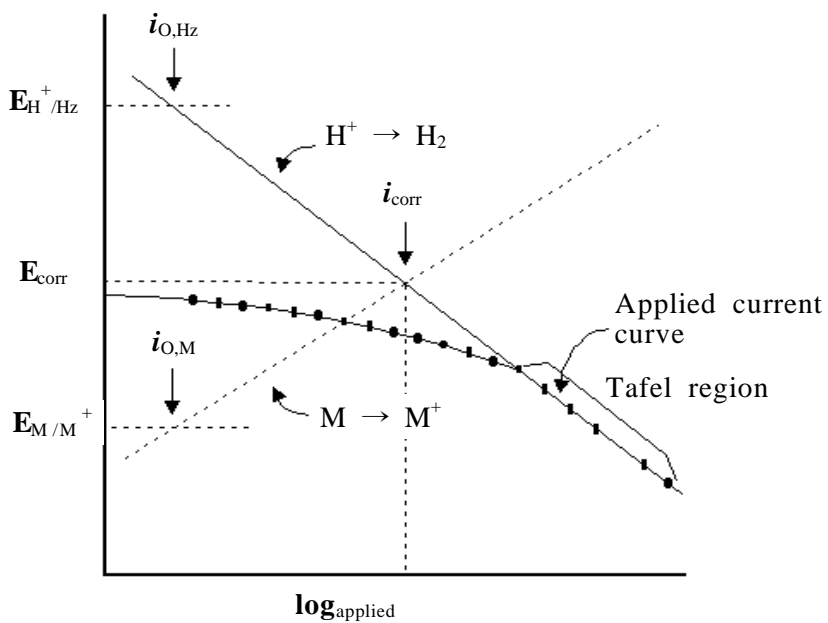


Fig. 2.14 Polarization curve for Tafel's extrapolation method<sup>18)</sup>.

## 2.2 도장 방식 이론

### 2.2.1 도장에 의한 방식의 특성

방식수단으로서 널리 채택되고 있는 피복법 중에서 도장방식은 다음과 같은 특징이 있다.

- ① 특별한 설비가 필요치 않다.
- ② 피도체의 형상이나 크기 등에 제한이 없다.
- ③ 현장시공도 가능하다.
- ④ 경제성 측면에서 가장 오랜 역사를 가졌다.

그러나 도장방식에 있어서 가장 중요한 것은 유지관리의 문제로 도막이 부식 환경에 폭로되어 있으면 경시적으로 열화가 진행되기 때문에 적당한 시기에 보수도장을 실행하여 방식효과의 지속적인 유지를 피하여야 된다는 점이다. 그래서 보수도장으로 도막을 갱신해 방식효과를 장기간 유지할수 있는 것이 장점인 반면에 초기도장 비용뿐만 아니라, 도장의 유지관리 비용이 많이 든다는 것이 단점이라 할 수 있다.

또한, 도막의 방식효과를 보호하고 유지하기 위해서는 도료품질의 확보와 함께 도장 공사의 시공관리를 충분하게 이행하는 것도 중요하다. 특히 강구조물인 경우에는 옥외도장이 될 가능성이 크고, 주위환경 등의 제약조건도 많고, 부적절한 시공이 되기 쉬우므로 충분히 주의할 필요가 있다.

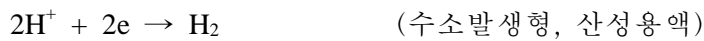
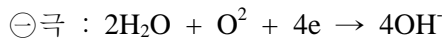
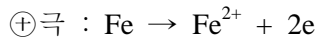
도장법 다음으로 많이 적용되는 방식법은 금속피복, 방청유제, 전기방식법 등이다. 금속피복은 사용환경에 크게 제한을 받지 않으므로, 대기 중에서 주로 많이 사용된다. 방청유제는 대부분 대기 중에서 사용되고 있으나 일시적인 태양광의 차단이나 도장하기 전에 일시적 방청으로서 사용되고 있는 것이 대부분이다. 전기방식법은 지하 매설관에 사용되는 것이 많으나 해수 또는, 담수 중에서도 많이 사용되고 있다. 내식성강의 사용은 사용비율이 약 50% 정도로 그다지 많지 않다. 각종 방식법을 원리적으로 분류하면 Table 2.5와 같다.

**Table. 2.5 The principles of various corrosion prevention method.**

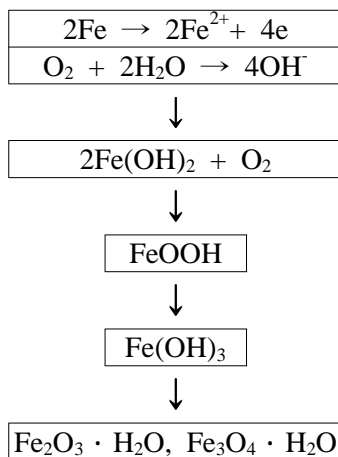
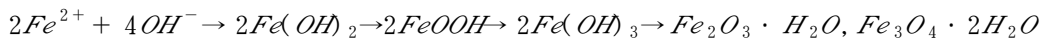
<b>Electro-chemical Factor</b>	<b>Protection method</b>	<b>Detailed explanation</b>	<b>Practical example</b>
Thermodyn-amic stabilization	Alloy	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Alloy to increase the thermodynamic stability.</li> <li>② Alloy conforming the protective film by corrosive creation substance.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Alloy of Cu added with gold. Alloy of Cu added with Nickel.</li> <li>② Weather resistance steel of low alloy added with Cu.</li> </ul>
	Surface treatment	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Plating by corrosion resistance metal.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Fe metal plated with Cu or Ni.</li> </ul>
	Environmental treatment	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Environment treatment to create protective film on the metal surface.</li> <li>② Removing of corrosion reaction substance and of additive increasing corrosion.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Make it easy to submerge <math>\text{CaCO}_3</math> by removing <math>\text{CO}_2</math>.</li> <li>② Removing the complex additive, increasing metal ion, removing <math>\text{H}^+</math>, <math>\text{O}_2</math>, oxidation additive.</li> </ul>
Increasing of cathode polarization	Alloy	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Decreasing of cathode area.</li> <li>② Alloy increasing hydrogen over voltage.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① High pure Zn, Al, Fe in stable in <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> solution.</li> <li>② Alloy of Fe, As, Sb, Bi.</li> </ul>
	Surface treatment	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Coating by metal having the high hydrogen over voltage.</li> </ul>	
	Environmental treatment	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Cathode inhibitor</li> <li>② Removing of cathodic depolarization additive.</li> <li>③ Cathodic protection.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Using of As, Sb, Bi to the acid cleaning.</li> <li>② Increasing of PH, decreasing of dissolved oxygen.</li> <li>③ Cathodic protection by impressed current method.</li> </ul>
Increasing of anode polarization	Alloy	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Alloy increasing the anodic passivity ability.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Alloy made by Cr and Ni.</li> </ul>
	Surface treatment	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Plating by metal easy to become passivity.</li> <li>② Paint containing the pigment having the passivity action.</li> <li>③ Using of grease and oil.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Cu plated with Cr.</li> <li>② Using of Zinc chromate pigment.</li> </ul>
	Environmental treatment	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Anode Inhibitor</li> <li>② Anodic protection</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Cr acid ion, nitrous ion.</li> <li>② Anodic protection by impressed current method.</li> </ul>
Increasing of electric resistance between anode and cathode	Surface treatment		<ul style="list-style-type: none"> <li>① Coating and other protective coating.</li> </ul>
	Environmental treatment	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Variation of corrosion environment as increasing of corrosion resistance.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Increasing of soil resistance by flow easily dissolved water in soil is easy to flow.</li> </ul>

## 2.2.2 도장금속의 부식과 방식

금속의 부식은 소재 표면에 여러 가지 원인에 의해서 양극과 음극이 형성되어 양극과 음극은 각각 다음과 같은 반응이 일어나게 된다.



$\oplus$ 극에서 생성된  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\ominus$ 극에서 생성된  $\text{OH}^-$ 는 반응하여 다음과 같이 된다.



철의 녹성분은  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 화합물의 집합체이다.

## 1) 도장에 의한 방식 도막의 역할

- ① 전술한 바와 같이 금속표면에 양극과 음극이 형성되어 부식이 발생하게 되는데 이들의 부식을 억제하기 위해서 양극 반응을 억제하거나 또는 음극 반응을 억제시키면 된다. 그리고 양극과 음극 사이에서 부식이 일어나기 위해서 양극과 음극 사이의 도선 측에서는 전자 전도체가 형성되어야 하며 용액 측에서는 전해질 용액으로 양이온과 음이온이 각각 음극과 양극으로 전류를 운반하여야 한다.
- ② 방식 도막은 양극과 음극 사이의 용액 측의 비저항을 증대하게 되어 양극과 음극 사이에 흐르는 부식전류를 감소시킨다.
- ③ 방식 도막은 전해질과 용액 측의 비저항을 크게 할 뿐만 아니라 양극과 음극의 반응 저항 즉 양극분극과 음극분극을 크게 하여 양극과 음극의 전위차를 최소화함으로써 부식전류를 억제하게 된다. (금속의 표면에 용존 산소, 수분 등의 접근을 차단한다.)

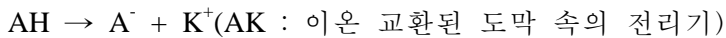
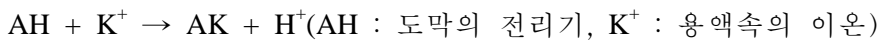
## 2) 방식 도막내에서의 전류이동

- ① 방식도막은 도선과 같이 전자를 운반하는 전자 전도체 역할을 하지 못하며 도막은 일종의 이온이 이동하는 고체 전해질 역할을 하게 되지만 대부분 절연체이다.
- ② 도막에 전해질의 투과성의 대소는 방식성능이 좋고 나쁨에 직접적인 관계가 있다.
- ③ 이온은 방식도막의 결함 등에 의해서 이동하게 된다.(핀홀, 균열 등)
- ④ 도막 결함이 있으면 도막의 전해질 투과성은 증가하고 방식성능은 저하한다.
- ⑤ 방식도막의 결함이 없더라도 전해질은 도막 본체 내부로 확산하여 투과하게 되고 투과성 대소는 도막의 본질적인 특성에 의존한다.
- ⑥ 도막에서의 전해질의 전류 흐름은 이온의 확산속도, 용액의 농도, 전도도 등에 관계된다.



### 3) 도막 내에서의 이온의 확산 이론

- ① 도막 내 이온이 확산하는 것은 이온교환 구조에 의한다.
- ② 도막을 전해질 용액에 침지하면 침투압에 의해서 수분이 도막 내에 흡수된다. 그 결과 도막을 구성하는 폴리머의 전리기가 해리되기 쉬워지며 도막의 전기 저항도 감소한다.
- ③ 용액으로부터 이온이 확산하고 이들 이온은 도막내의 이온과 이온교환 반응을 하게 된다.
- ④ 이온교환 반응식은 다음과 같다.



AH보다 AK쪽이 해리하기 쉽기 때문에 도막내의 AK는 A<sup>-</sup>와 K<sup>+</sup>로 해리하여 도막의 전기 저항을 저하한다.

### 4) 전해질 용액의 농도와 도막 흡수 관계

- ① 도막의 전해질 흡수는 용액 농도가 작을수록 흡수량은 커진다.
- ② 전해질 용액의 경우에는 농도가 높은 용액에 침지할수록 흡수량은 작고 도막의 전도도는 낮아진다.
- ③ 용액 전도도와 도막 전도도는 반대의 경향이 있으나 반드시 그렇지는 않다.
- ④ 도막의 전도도와 전해질 용액의 전도도가 같은 방향으로 변하는 D(direct)형과 반대 방향으로 변화하는 I(indirect)형이 있다.
- ⑤ 식염수 침지에서 강판의 부식과 도막의 이상이 일어나기 쉬운 곳은 D형이다.
- ⑥ 안료가 소재와의 결합이 안정되어 있을 경우 안료의 증가는 도막의 투과성을 감소시킨다.
- ⑦ 안료가 바인더와의 젖음성이 나쁜 경우와 안료와 바인더의 결합이 가수분해를 받기 쉬운 경우에는 안료와 바인더의 계면이 수분 등의 침입 물질의 통로가 되고 안료의 증가는 투과성의 증가를 가져온다.

## 5) 도막의 투과 성분

- ① 도막내의 투과에는 이온의 투과와 수분과 산소의 투과가 있다.
- ② 도막내의 수분과 산소의 투과성은 전해질 용액보다 그 투과성이 현저하게 떨어져 부식속도는 저하된다.
- ③ 도막내의 이온 투과성은 방식 성능의 척도이다. 도장 금속 시험편의 직류 저항 혹은 임피던스 측정에 의해서 비교하는 것이 가능하다.
- ④ 내염수성이 뛰어난 도막은 침지 초기의 저항 값이 크고 내염수성이 떨어지는 것은 침지 초기의 저항 값도 낮다. 그리고 침지시간의 경과와 함께 저항 값은 급격하게 떨어진다.
- ⑤ 음극분극 시에는 용존산소와 수분의 투과에 따른 산소 환원반응의 농도 분극이 지배하게 되고 양극분극 시에는 이온의 투과에 의한 전도도 즉, 저항분극이 측정된다.

## 6) 도막의 방식능력

- ① 도막내의 습기 투과성에 의한 확산을 0으로 하는 것은 어렵다.
- ② 도막의 편홀, 도막의 불균일, 도막의 균열 등의 결함을 100% 억제하는 것은 어렵다.
- ③ 도막의 부착성을 좋게 하기 위해서 극성기  $-OH$ ,  $-COOR$ ,  $-O-$ ,  $-NH-$ 가 좋으나 이들은 습기, 물, 그 이외의 부식성의 화합물과 친화성이 좋기 때문에 금속 표면상에는 오히려 집중하는 성질이 있다.
- ④  $OH^-$ 의 생성을 억제하는 것은  $Fe^{2+}$ 의 생성을 억제하는 것과 같다. 따라서 공통 이온 효과의 원리에 의해서 염기성의 중금속 안료를 방청 안료로 사용한다.
- ⑤ 도막의 방식 능력은 수분과 산소, 전해질의 투과성, 확산성 등이 관계한다.
- ⑥ 도막의 부착을 좋게 하기 위해서는 극성기를 가져야 한다.
- ⑦ 극성기를 가지면 물과의 친화성으로 내수성과 투과성 관점에서 불리해진다.

## 7) 대기 중 강판이 발청되는 경우

- ① 도막 두께의 불균일, 핀홀, 균열 등의 도장 결함에 의한 수분의 침입이 있을 때
- ② 장기 폭로에 의한 도막 열화(침투압, 전기침투, 용질의 종류, 용존산소 농도 등의 영향을 받음)가 발생하여 그 기능을 잃게 될 때.
- ③ 내수성이 약하고 습기의 투습성이 큰 도막일 때
- ④ 내약품성이 약한 도막일 때
- ⑤ 도장 강판을 음극으로 하여 전류를 통할 경우 도막을 통해서  $\oplus$ 이온이 도막내를 투과, 이동하여 확산한다.
- ⑥ NaCl의 경우  $\text{Na}^+$ 이온이 물과 함께  $\ominus$ 극으로 이동하고, 수분에 의하여 도막의 부착성이 약해지면 도막의 장력과 침투압이 균형을 이룰 때까지 부풀다.
- ⑦  $\ominus$ 극 부근은  $\text{Na}^+$ 이온이 모이기 때문에 알칼리성이 되고 도막은 연화하여 수포가 쉽게 생성된다.
- ⑧ 금속 주위의 양극에서  $\text{Fe}^{2+}$ 이온은 가수분해 현상에 의해서  $\text{H}^+$ 를 생성하여 pH를 저하시킨다.

## 8) 도막의 수포 생성 원리

도막에 수분이 투과하여 소지금속과 접촉하게 되면 그 부분이 양극 또는 음극이 되면서 부식이 진행되어 수포가 발생하게 된다.

(1) 음극일 경우(알칼리성 용액을 내부에 포함한 대형 수포)

- ① 만약 그 장소가 음극일 경우, 수중에 일정 농도의 용존산소가 존재하면  $\text{OH}^-$ 가 생성된다. 이 때문에 외부에서  $\text{Na}^+$ 이온이 들어와 섞여진다.
- ② 전기침투 작용에 따른 물의 침입이 있기 때문에 용존산소가 공급되고 반응은 계속된다. 그 결과 음극 영역의 알칼리성은 강해진다.

- ③ 알칼리성에 따른 도막의 연화(softness)와 부착성 열화, 전기침투와 삼투압에 따른 수분의 침입에 의해 도막의 수포는 크게 성장하고 결국에는 파괴된다. 그리고 알칼리성의 수포의 파괴는 큰 면적의 부식으로 이어진다.

(2) 양극일 경우(산성용액을 포함한 소형 수포형성)

- ① 금속의 이온화 반응에 의해서  $\text{Fe}^{2+}$ 가 생성되며  $\text{Fe}^{2+}$ 에서  $\text{Fe}^{3+}$ 으로 산화 반응이 일어난다.
- ② 수산화물의 가수분해 반응으로 양극영역은 산성화되고 산소가 소비된다.  
 $(\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}, \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O})$
- ③ 양극면적은 음극면적보다 적기 때문에 전류밀도가 크고 이들 변화는 급속하게 일어난다.
- ④ 양극에서 침투압에 따른 수분의 침입은 있어도 전기 침투작용은 없기 때문에 수포는 크게 성장하지 않는다.

## 9) 도막내의 수분 침입과 이온 흐름의 원리

- ① 도막 밑면에서의 부식의 제 1단계는 수분의 흡수에 의한 침입이다. 수분의 흡수와 침입은 침투압과 전기 침투작용에 의해서 일어난다.
- ② 침투압은 농도가 다른 용액이 격리되어 있을 때 저농도 측에서 고농도 측으로 수분의 흡수가 진행되어 생기는 압력이며 침투압은 침지액의 농도가 낮을수록 커진다.
- ③ 전기침투 작용은 도막을 통하여 전류가 흐름으로써(이 경우 부식 전류) 여기에 따른 수분의 이동이 일어나는 작용을 말한다. 따라서 전기침투 작용은 도막이 형성된 도장강판이 음극으로 작용할 때 그 작용이 크게 일어난다.
- ④ 대부분의 도막은 수용액과 접할 때 고체상이  $\ominus$ , 액상이  $\oplus$ 극인 계면에서 전기화학적 이중층을 형성한다. 이 경우 용액중의 양이온이 도막내로 흡수 이동 확산하기 쉽고, 음이온은 흡수이동이 어렵다.

- ⑤ 따라서 도막내에서 부식전류의 이온 분담은 양극에서의 양이온이 음극으로 이동하면서 전류를 분담하게 된다.
- ⑥ 양이온이 양극에서 음극으로 이동할 때 물은 극성분자로서  $\ominus$ 전하를 띠고 있으므로 양이온의 이동과 함께 음극 쪽으로 이동하여 수분의 침입을 용이하게 한다.
- ⑦ 흡수되는 수분의 양은 소지금속의 종류, 침지액 중의 용질의 영향은 크게 받지 않으나 침투압의 영향은 크게 받는다.
- ⑧ 전기 침투 작용은 도장 강판의 전위가 음극으로 작용할 때 즉 무도장 강판과 도선으로 연결하였을 경우 그 영향이 크다.
- ⑨ 도막의 열화는 침투압, 전기 침투, 용질의 종류, 용존산소의 농도 등 많은 요인에 의해 지배된다.

#### 10) 도장된 강판 및 도장하지 않은 강판에서의 부식속도에 미치는 식염수 농도의 영향

- ① 식염수 농도가 증대하면 염소이온 농도가 증대하고 전도도도 증가하기 때문에 부식속도가 증가되나 용존산소가 상대적으로 감소하여 일정이상의 농도에서는 부식속도가 역으로 감소하게 된다.
- ② 일반적으로 도장하지 않은 강판의 경우에는 3%의 식염수 중에서의 부식속도가 최대가 된다.
- ③ 도장 강판의 경우에는 식염수 농도가 높으면 도막의 침투압이 떨어져 수분의 흡수가 용이하지 않게 된다. 따라서 식염수 농도가 낮을수록 도막내의 흡수량이 커지는 경향이 있으므로, 부식속도가 최대로 되는 식염수 농도는 무도장 강판이 도장된 강판의 경우보다 낮다. 유성 선저방식도료의 경우에는 식염수의 농도가 0.3%일 때의 부식속도가 최대로 나타낸다.
- ④ 도료의 종류에 따라서 최대의 부식속도를 나타내는 식염수의 %농도는 달라질 수 있다.

### 2.2.3 도장 강판의 사상부식(filiform corrosion)

- 1) 도장된 강, 알루미늄, 마그네슘 등에 일어나는 특이한 형태의 부식이 사상부식이다.
- 2) 도금, 도막 등의 피복 밑면에 벌레가 기어간 흔적과 같은 형태로 진행되는 부식이다.
- 3) 도막 손상부, 가장자리 부분이 깃집이 되고 강의 경우 폭이 0.1-1.5mm 정도로 한 주간에 수 mm 정도의 속도로 성장한다.
- 4) 사상부식의 발생에는 고습도가 그 원인이 되며 상대습도가 65-90% 범위이다.
- 5) 사상부식의 발생 원인에는 오염물질의 부착 등에 따른 산소 농담전지의 형성에 그 원인이 있다.
- 6) 강에 대해서는 질산염기,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  등이 관계되며 알루미늄에 대해서는  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  등의 염화물이 관계한다.
- 7) 강의 경우 사상부식 발생시 윗부분에는 청색인 제일철염 용액이 존재하며 산성이다. 끝부분에는 적색인 철녹( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )이 들어 있다.
- 8) 알루미늄과 마그네슘의 경우에는 윗부분에는 산성액체가 있고, 수소가스의 기포발생이 있다. 끝부분이 음극이 되고 윗부분은 산성, 끝부분은 알칼리성이다.
- 9) 부식진행의 원인은 침투압에 따라 윗부분에서 수분의 침입으로  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 산화에 의해 도막을 위로 끌어 올리는 작용이 있고 알루미늄과 마그네슘의 경우 수소가스 발생 등이 성장의 요인으로 생각할 수 있다.
- 10) 대형 철강 구조물에는 발생이 적고 소지가 얇고 평활한 공업 도장품의 얇은 도막에서 많이 생긴다.
- 11) 사상부식 방지를 위한 결정적인 도료는 아직 개발되지 않았다. 도료의 종류, 또는 금속의 종류에 따라서도 그 양상이 다르다.
- 12) 강판에 대해서 인산염 화성처리, 크롬메이트 처리, 크롬메이트 후처리를 한 인산아연 또는 인산철계 화성처리 등이 효과가 있다고 한다.

- 13) 사상부식에서는 산소 환원반응이 중요하다는 근거가 있으며 산소 차단성이 좋은 도막이 유효하다는 설도 있다.

## 2.2.4 중방식 도장의 역사

### 1) 방식 도료의 탄생과 그 변천

도료는 구성 요소인 전색제, 안료, 용제, 경화제 및 기타 첨가제 등을 혼합하여 만들어지는 것으로, 1390년대 벨기에의 화가인 파인 아이크 형제가 처음으로 아마인유를 끓여서 중합 시에 팔삼(palsam)등의 수지를 혼합하고, 테레핀유를 가하여 만든 바니쉬(vernish)에 안료를 넣어 만들어진 화구가 시초가 되었다.

그 이후 일본에서 납 분말( $Pb_2O$ =아산화납)을 사용하여 방식 도료를 만들어서 세계 8개국의 특허를 획득함으로써 획기적인 발명이 된 것에 자극을 받아 광명단( $Pb_3O_4$ )을 깃점으로 하여 염기성황산납( $2PbSO_4 \cdot PbO$ ), 연백( $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ), 황연( $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2 \cdot PbO$ ), 염기성크롬산납( $PbCrO_4 \cdot PbO$ ), 시아나미드납( $PbCN_2$ ), 연산칼슘( $2CaO \cdot PbO_2$ ) 등의 방청 안료가 개발되었고 징크 크롬메이트(ZPC 및 ZTO형), 산화철( $Fe_2O_3$ ) 등도 개발되어 오늘에 이르고 있다.

방청 도료의 안료인 납 분말 다음으로 획기적인 방청 안료는 금속아연분말이다. 금속아연은 철보다 이온화 경향이 크므로, 철에 대해서 희생적인 방식 효과를 나타내므로 방청, 방식 안료로서는 극히 이상적인 안료라고 말한다. 그러나 아연은 공기 중에서 산화되기 쉽고 금속 상태에서 분말화 하는 것도 어렵고, 어떤 전색제와는 풍부한 반응성 때문에 도료화 하기에는 여러가지 문제점이 많았다. 이점을 해결하여 처음으로 도료화를 성공시킨 것은 1937년 오스트렐리아의 Dymec사에서 만든 수용성 무기질 아연말(water borne zinc silicate) 도료이었다.

본 도료의 출현은 중방식 도장의 바탕칠(base-primer)이 되는 기초가 되므로써 획기적인 발명이라고 말할 수 있다. 한편 방청 및 방식도료에 사용되는 전색제는 제 2차 세계대전 후에 대폭적인 발전이 이루어졌다.

즉, 대전 전에는 납계 방식안료와 보일유를 기초한 조합형도료인 하도와 장유성 프탈산수지계 상도 도료가 주류를 이루었다. 대전 후에는 석유화학의 큰 발전으로 각종 합성수지가 개발 되었으며, 특히 에폭시 수지의 도료화는 중방식 도장에 있어서 중추적인 것으로서 큰 발전의 밑거름이 되었다.

## 2) 중방식 도료의 탄생

근대사에서 청지 도료가 필요하게 된 것은 산업혁명 이후 18세기이었다. 특히, 영국의 철강공업의 부흥이 발단이 되었고, 1779년 영국에서 300m의 주철 교량이 세계 처음으로 가설되었다. 이 교량은 철 구조물의 표본이 되는 상징성을 가지게 된 것으로, 대형 철강 구조물에 방청 도료 도장이 적용되기 시작한 것이고, 철강에 사용되는 방식 도료로서는 현재 말하는 유성계 방식 도료가 주체를 이루게 되었다.

일본에서도 1930년대 까지는 산화철 및 연(鉛)계 안료를 주체로 한 유성 조합형 방식 도료가 주류를 이루었다. 그리고 1962년 세계적 권위를 가진 영국의 로이드 선급 협회는 탱크 부식제어법(tanker corrosion-control rule)을 발표했다.

본 내용은 당 협회가 인정하는 도료를 사용하면 선박의 부식대를 부담하지 않아도 되는 것으로 부식제어용(corrosion-control) 도료로서 징크리치도료(zinc rich paint), 콜타르 에폭시(coal tar epoxy)수지 도료 등을 지정하였다.

그때 일본에서는 세계의 조선왕국을 구가하는 조선 붐의 시대이므로, 이러한 도장계를 적극적으로 수용하고 또, 도장기기의 개발이 적극적으로 이루어졌으며, 오늘날에 말하는 중방식 도장 기술의 기초를 구축하게 되었다.

이때에도 육상의 강구조물의 방청도장은 광명단 및 연(鉛)계 청지도료와 장유성 알키드수지 도료를 상도로 도장하는 것이 주류를 이루고 있었다. 육상 구조물의 도장이력을 조사하려면 교량 도장의 이력이 최고 신뢰성이 높은 것으로 알려져 있다.



교량은 대부분 공공구조물이므로 통상 50~100년 이상으로 장기간 사용되기 때문이다. 다시 말하면 교량 도장의 이력이 육상구조물의 방청도장의 역사를 잘 말해주고 있다고 보아야 한다.

다음 Table. 2.6은 세계적으로 유명한 교량의 도장 예를 년대 순으로 나타내었다.

**Table. 2.6 Famous bridges coated with various kinds of anti-corrosive paints.**

Bridge's name	Establish day	Length (m)	Location	Environment	Coating system
Gorge washington	1931	1,451	U.S.A New york	harbor	Anticorrosive oil paint + Phthalic resin oil paint
Sydney-harbour	1932	1,150	Australia Sydney	harbor	Red lead anticorrosive paint + Phthalic resin oil paint
Aucklanddobay	1936	6,925	U.S.A San francisco	harbors	Red lead anticorrosive paint + Phthalic resin oil paint
New port	1960	3,430	U.S.A	coast	Inorganic zinc paint + Epoxy H.B paint
Forth-road	1964	2,063	U.K	harbor	Z.H.S + W/P + Z/C + MIO
Sanmedichaywood	1967	3,200	U.S.A	coast	Inorganic zinc paint + Vinyl H.B paint
Namhae bridge	1973	660	Korea	straits	Organic zinc paint + W/P + Z/C + MIO + CR
Hanber	1981	1,410	U.K		Z.H.S + W/P + Z/C + Phenol MIO
Innoshima bridge	1983	770	Japan		Inorganic zinc rich paint + Epoxy primer + Epoxy MIO + Polyurethane top coat
Great naruto bridge	1985	876	Japan		Inorganic zinc rich paint + Epoxy primer + Epoxy MIO + Polyurethane top coat
H.B = High build type      Z/C = Phenol Zinc Chromate.      C.R = Chlorinated Rubber W/P = Wash Primer      MIO = Micaceous Iron Oxide      Z.H.S = Zinc hot-spraying					

Table. 2.6에서 보는 바와 같이 1960년대까지는 압도적으로 유성 광명단 도료에 프탈산 수지 도료로 조합시킨 도장이었다.

그 후 1964년에 영국의 장대교량의 장기 방식을 목적으로 한 도장계(coating system)로서 아연용사 피복( $74\mu\text{m}$ )을 base-primer로 해 zinc chromate 청지도료 및 MIO 도료를 조합시킨 도장계가 Forth-road bridge 및 Severn bridge 에 적용되어, 10년 이상의 maintenance free(보수도장 없는 것)로 도장되었다.

그 후에 오늘날의 중방식 도장계의 근간이 되는 징크리치 프라이머(zinc rich primer), 에폭시수지 중도도료, 우레탄 상도도료를 도장하는 것이 일반화 되었으며, 국내에서는 1990년 중반부터 전원지대에 놓이는 대부분의 교량은 무기징크하도 / 염화고무중도 / 염화고무상도가 일반 도장계이고, 장대교에서는 무기징크하도 / 에폭시중도 / 우레탄수지 도료 또는 불소수지 상도도료가 주 도장계로 사용되기 시작하였다.

인천 신 공항을 연결하는 영종대교, 부산의 광안대교 등의 일부 구간이 불소수지 상도 도료가 적용 되었다.

### 3) 중방식 도장의 의의와 정의

강구조물을 부식으로부터 보호하기 위해서 실행되고 있는 방식법으로서는 널리 도장법이 적용되는 것은 주지의 사실이다. 그 이유는 피도체의 크기나 형상에 제한 없이 도장되고, 또 보수도장이나 수선 도장이라는 보호 수단에 의해 도막을 갱신할 수가 있으므로 영구히 구조물을 방식할 수가 있다는 점 등, 다른 방식법에서는 볼 수 없는 장점을 가지고 있기 때문이다. 하지만, 산업발전과 더불어 구조물은 대형화되고, 입지조건이 해안, 해상으로 가혹한 부식성 환경조건하에 설치되는 사례가 많아지기 때문에, 재래형의 유성계 방식도료의 방청 효과가 단축되어 4~6년 주기로 보수도장이 필요하게 되었다. 이 때문에 재래형 도장계로서는 유지관리 비용이 매년 상승하는 물가와 함께 큰 부담 요인이 되었으며, 이로 인해 도막수명의 장기화가 요구되게 되었다.

도막수명이 길게 되면 유지관리 비용을 경감할 수 있다는 점에서 중방식 도장계를 적용함으로써, 도막수명 연장이라는 큰 과제를 해결할 수 있다는 의의를 갖고 있다. 중방식 도장을 정의하면, 중방식 도장이라는 것은 해안 또는 해면상 같은 부식성이 극심한 환경에 설치되는 철강구조물의 전면 보수 주기가 10년 이상이 되는 방식 성능을 가진 도장계를 말한다. 보수도장 주기를 10년 이상으로 하는 이유는 5년 주기와 11년 주기를 비교하면 총체적 도장 비용이 9~10년에서 크게 차이가 발생하기 때문이다.

#### 4) 중방식 도장 설계

극심한 부식성 분위기에서도 10년 이상의 보수주기를 유지한다는 목적으로 개발된 도장을 중방식 도장이라고 앞에서 언급하였다. 여러 가지의 실적조사 결과로 무기질 또는 유기질 징크리치 페인트를 기본(base)으로 해서 에폭시 수지도료 및 폴리우레탄수지 도료를 도장한 경우에는 약 10년을 경과하여도 (표면에 보이는 발청 면적이 10% 이하의 상태를 평점 2이하라고 하면) 대개 2.6 이상으로 양호한 방청 상태로 유지되었다. 그에 대한 평가 상태를 Table. 2.7에 나타내었다.

이러한 점을 미루어 극심한 부식환경에 가설되는 것을 고려한다면 중방식 도장의 효과를 충분히 인식된다고 할 수 있다. 다만, 발청이 인식 되는 부분은 가장자리(edge)부, 볼트(bolting)부, 플랜지(flange) 밑면, 반목을 설치한 부위 등에서 발생되므로 이러한 것은 시공 시에 주의함으로써 경감할 수 있다. 공장도장과 현장도장(field coating) 간격이 1년 이상이 되는 경우에는 층간의 부착성에 문제가 인지되므로 이에 대한 대책이 검토되어야 한다.

도료에는 그 특성에 따라 각각 적절한 도장시공조건이 있으며, 시설 자체의 제작조건과 도장공정과의 적합성을 고려하여야 한다. 그리고, 공기, 계절, 도장 시의 기상조건 등도 옥외도장의 경우에 충분히 고려해야 한다. 도장전 피도체의 소지조정이 어느 정도 가능한가를 고려하는 것도 매우 중요하다. 중방식 도장에 사용되고 있는 하도 도료는 zinc rich paint, 합성수지도료 등이므로 블라스트(blast) 처리법으로 충분한 소지조정을 해서 도장하는 것이 바람직하다.

**Table 2.7 Evaluation of corrosion degree by coating system with year.**

N o	Surface preparation	Coating System	The no. of years				
			1	2	3	4	5
1	Blast cleaning	Epoxy zinc rich paint / Chlorinated rubber primer x 2 / Chlorinated rubber intermediate coat / CR-top coat	3	3	3	2.5	2
2	Blast leaning	I.Z.P / CR MIO x2 / CR- intermediate / CR-top coat	3	2	3	3	3
3	Power tool cleaning	I.Z.P / Phenol MIO / Phenol MIO	2	1.5	1	1	0
4	Power tool cleaning	P.V.B shop primer / Anticorrosive oil paint x 2 / Phenol MIO / Phenol top coat	3	3	2.5	2	1.5
5	Power tool cleaning	Coal tar epoxy x 2 / Phthalic resin intermediate paint / Phthalic top coat	3	3	3	3	3
evaluation marks : 3 = nothing rust(perfect)                  2 = rusted area below 10% 1 = rusted area from 10 to 30%    0 = rusted area above 30%							

일반적으로 적용되고 있는 방식방법을 부위별로 알아보면 Table. 2.8과 같다.

**Table 2.8 Various corrosion protection method with location of steel pile in seawater.**

Region	Corrosion protection method	Remark
Sea-atmosphere area	Heavy duty coating	There is no perfect corrosion protection method in severely corrosive environment
Submerged area (seawater & sea-soil)	Heavy duty coating and electrical protection	
Splash or tidal zone	corrosive resistant metal Sacrificial metal coating Cement mortar lining Resin mortar lining FRP or plastic sheet covering Flake-lining Taping	

방청 기술의 선정 요인은 설치환경조건, 내구성, 보수·난이도 이외에도 다수가 있다. 예를 들면 대상시설물의 재질, 형상, 공용년수, 경제성, 시공방법, 환경대책 등이다.

## 2.2.5 대형 철강 구조물의 도장 개론

### 1) 표면처리와 습 프라이머 (shop primer)

표면처리에는 최초 강재 표면의 밀스케일, 녹, 유분 등 오염물 제거를 목적으로 하는 1차 표면처리와 S/P(shop primer) 도장된 강재를 블록(block)조립, 가공까지의 용접, 용단, 운반 등의 취급으로 인하여 입은 도막 훼손 부위와 기타 기계적 손상으로 발생한 녹을 제거하기 위한 목적으로 시행하는 2차 표면처리가 있다.

1차 표면처리 후 가공, 저장, 조립 기간 중에 발청되는 것을 방지하기 위해서 도장 하는 것을 일시 방청용 프라이머(shop primer 또는 prefabrication primer) 이라고 한다.

#### ① 1차 표면처리

도장하기 전 표면처리는 도장할 강재 표면에 밀스케일, 유분, 녹, 염분 및 기타 오염물 등을 제거하여 도장하기 좋은 상태로 처리하는 조작이다.

신조선용 강재 및 대형 철 구조물의 소지처리 방법에는 쇼트 블라스트, 샌드 블라스트, 산세 등이 있으나, 그 중에서도 가장 많이 응용하고 있는 방법은 블라스트법이다. 블라스트법에는 스틸쇼트, 그릿트, 카트-와이어 등의 연마제를 원심력에 의해 생긴 힘으로 강재표면에 쏘아서 부착되어 있는 밀스케일, 녹 등 각종 부식축진 인자를 두드려서 떼어내는 제거방법이다.

#### ② 2차 표면처리

습 프라이머(shop primer) 가 도장된 강판은 후속 도장할 때까지의 옥외 폭로 기간, 그 환경 조건 등에 의해서 생긴 발청부위, 손상부위, 용접부위 등을 후속도장 직전에 처리하는 표면처리 작업을 2차 표면처리라고 한다.

표면처리 규격으로서는 SIS, SSPC 등을 기준으로 실시한다. 2차 표면처리 등급 결정은 후속도료의 성질, 폭로환경 등을 고려해서 S/P 도막을 전부제거

(특히 chemical tank, fresh water tank 부위는 전면제거함) 하기도 하나 대부분은 동력공구 세척법으로 손상되지 않은 S/P 도막 (intact shop primer area)은 그대로 두고 발청부위, 손상부위 등의 훼손부위만 처리하는 경우가 많다. 2차 표면 처리는 도장의 성패를 좌우하는 가장 중요한 처리로 도료가 피도물 표면에 양호하게 부착될 수 있도록 소지를 깨끗하게 처리하는 것이 2차 표면처리의 가장 중요한 목적이다.

### ③ 1차 표면처리의 종류와 장단점

#### A. 쇼트 블라스트(shot blast)

장 점 : 밀스케일, 적청, 오염물질이 완전히 제거(除去)되고 사람의 손이 가지 않고도 위생적으로 대량처리가 가능하고 단위 면적당의 시공비(施工費)가 싸다.

단 점 : 평판(plate) 또는 이와 유사한 단순형상의 것 이외에는 처리가 불가능하고 처리된 면이 쉽게 발청되고 설비비가 매우 비싸다.

이용도 : 대형 강구조물 및 신조선의 경우 거의 전부가 자동 도장라인에서 이 방법을 채택하여 소지조정을 하고 있다.

#### B. 샌드 블라스트(sand blast)

장 점 : 밀스케일, 적청, 오염물질이 완전히 제거되고 복잡한 형상의 것도 처리된다. 이때는 반드시 일시 방청용 프라이머를 필요로 하지 않는다.

단 점 : 모래, 먼지가 많이 나고 능률이 나쁘므로 시공비가 높으면서 처리된 면은 쉽게 녹이 난다.

이용도 : 시공비가 높고 공해 문제화되어 특수한 목적 이외에는 이용되지 않는다.

### C. 산 세척(pickling)

장 점 : 밀스케일이 완전히 제거된다. 시공비가 낮고, 복잡한 작은 물체에 적합하다.

단 점 : 처리 후 소재면을 중성(中性)으로 해야 한다. 거대한 구조물은 처리 불가능하고 처리면이 쉽게 발청된다.

이용도 : 산세한 후의 후처리가 어렵고 주물의 경우 건조 공정에서 발청하는 수도 있어 이용도가 낮다.

### D. 튜브 클리너(tube cleaner), 디스크 샌더(disc sander) 등의 기계공구

장 점 : 처리가 간단하므로 2차 표면처리시 많이 이용된다.

단 점 : 흑피, 적청의 완전한 제거가 어렵고 균일한 처리가 불가능하며 능률이 나쁘다.

이용도 : 2차 표면처리 및 보수작업 할 때 많이 이용된다.

## ④ 습 프라이머 물성 조건

1차 표면처리 후 강판에 일시적인 방청을 목적으로 하여 도장하는 것을 말하며, 이것은 강판의 절단, 굽힘, 가공 등의 작업기간 중에 녹의 발생을 가능한 한 방지하는데 그 목적이 있으며 습 프라이머의 도료 물성 조건은 다음과 같다.

A. 도장이 용이하고 능률이 좋고 안정된 작업이 가능하고 속건성으로 취급하기 쉬워야 한다.

B. 도막은 강재면에 부착이 잘되고 용접, 용단, 기계적 가공 등의 공정에 지장을 미치지 않고 수개월 간 야적해도 강재에 녹이 심하게 발생하지 않아야 한다.

C. 이 도막 위에 여러 가지 종류의 도료로 덧칠도장이 가능하며 부착이 좋고 도장효과도 좋아야 한다.

## 2.2.6 선박 도료와 도장 개론

인류의 역사가 시작되면서부터 생활에 필요한 모든 물건을 보호하면서 미장(美粧)해왔다. 고대 희랍인이 기원전 3세기경에 타르(tar), 피치(pitch), 왁스(wax) 등을 사용하여 물체(物體)를 보호하였던 것이 선박도료의 시초가 되었고, 세계 제 2차 대전을 계기로 장족의 발달을 이루어 오늘날에 있어서는 각 분야별 기능화로 도료의 종류도 다양해지고 용도에 있어서는 다변화되고 있다.

특히 선박은 대체로 철로 만들어지는 것(목선, 플라스틱선 등도 있음)으로 선체의 대부분이 바닷물에 항상 잠겨 있다는 특수성과 수상에 폭로되는 부분에 있어서는 끊임없이 해풍(海風), 해수(海水)에 시달리고 있을 뿐만 아니라, 선박의 내부도 염수와 해풍의 영향을 받고 있어 가장 부식되기 쉬운 특수 환경조건과 접하게 되므로 선박용 도료는 무엇보다 방청성이 가장 많이 요구 된다.

선저부는 도료가 도장된 후 대기에 노출되지 않고 항상 해수에 침지되므로 침식되기 쉽고, 또한 각종 해수 중의 동·식물이 부착하고 번식하기 좋은 특수 조건에 놓이게 되므로 방청시 뿐만 아니라 방오성도 또한 요구된다.

해수 중에는 약 2천여 종류의 부착성 생물들이 생존하고 있어 이러한 생물들이 선저에 부착하게 되면 선저부가 침식될 뿐만 아니라, 피저항도 커져서 선박의 항해속도가 저하되고 연료비가 증가되며, 방오 및 방청도막이 훼손되기 때문에 선체의 재도킹(redocking) 기간을 단축시키는 등 커다란 경제적 손실을 입게 된다. 따라서 선박 도장에 있어서 선저부는 해수중의 해초류(海草類)나 패류(貝類)가 부착하여 침식되는 것을 방지하는 것이 가장 중요하다.

그러므로 선박은 선체의 각 부위가 받는 저해요소로부터 선체를 보호할 수 있는 기능을 가진 선박용 도료의 선택 및 최상의 도장 효과를 얻을 수 있도록 도장계획을 세우는 것이 무엇보다 중요하다.

또한 수선부위는 강열한 일광과 염분을 포함하는 대기 중에서 해수와 접촉되고 때로는 침지되므로 건습상호 교차작용을 심하게 받는 부위이므로 도료의 보호역할이 크다고 하지 않을 수 없다. 이러한 가혹한 부식 환경으로부터 선체를 보호하고, 강도와 안전성을 유지하여 원활한 운항을 도모하기 위해서는 우수한 도료와 적절한 도장이 필요하다.



선박은 그 기능별로 대별하면 여객선, 화물선, 유조선, 광석운반선, 어선, 기타 특수 화물전용선 (LNG tanker, product carrier, chemical tanker 등)과 군함, 잠수함, 공작선, 플랜트선으로 나누어지며, 그 기능에 부합되는 도장이 필요하다.

또 선체의 각각의 부위는 내열, 내산, 내알칼리 또는 내유성 등이 좋은 것 등의 여러가지 형태의 도료가 필요하게 되므로 이 조건에 적합한 도료 선택과 도장이 중요하다.

근래에는 선박이 거대화(巨大化), 고속화(高速化), 고능률 운항이라고 하는 명제 아래 해운업계의 동향은 도장기술 분야에서는 중방식과 장기방오라는 관점과 해양오염 방지라는 환경친화적인 요소면으로도 많이 연구 검토되고 있다.

## 2.2.7 선체부위별 선박용 도료의 물성 요구 특성

선박의 선체 주요 부위에 대한 도장의 요점을 정리하면 다음과 같다.

### 1) 선저부(bottom area)

강재의 부식은 대기 중의 청수(淸水)나 담수(淡水) 중 보다 해수 중이 매우 심하다. 해수 중에 있어서 강재의 자연 부식량은 평균 0.1mm/year 까지도 된다고 하며, 국부적인 부식은 0.5mm/year 까지도 된다고 한다. 또는 프로펠러 접합부 등의 이종(異種)금속 부식, 접안(接岸) 건조시의 용접공사에 있어서 누전 전류에 의한 전식(電蝕) 등의 이상부식 현상도 있고, 특히 항만 하천의 오염에 따른 선저의 흑변 현상 등이 나타나기도 한다.

이러한 악조건으로부터 선체를 보호하기 위해서는 내해수성이 우수한 방청도료(A/C:anticorrosive paint)와 또 해수 중에는 무수한 동식물이 생식하고 있는데 이것들이 선체에 부착하여 번식하는 것도 많다.

이런 생물체는 해역, 수온, 조류(潮流), 해수농도 등의 제조건에 따라 종별생태는 다르나 선체에 생물이 부착하면 선속의 저하, 연료 소비량의 증대, A/C 도막의 파괴 등 많은 손실을 받는다.

이것을 방지하기 위해 선저부는 A/C 도료의 상도 도장하는 도료로서 아산 화동, 유기주석화합물 기타 유기성 방오제를 함유한 방오도료(A/F: antifouling paint)의 도장이 필요하다. 그러나 최근 환경오염 문제로 TBT(tributyltin)가 함유되지 않은 새로운 무 주석계 방오도료(tin free A/F)가 개발되어 적용되고 있다.

그리고 대형선인 경우 선저부의 총 건조도막 두께는 최소 575 $\mu$ m 이상이 요구된다. 단, 배의 종류와 출항횟수에 따라 증감될 수 있다.

## **2) 수선부(boot top area)**

침수되기도 하고 폭로되기도 하는 건습의 교차를 반복하는 지역(splash & tidal zone)으로 극심한 부식성의 영향을 받을 뿐만 아니라 부유물, 접안, 파도 등에 의한 기계적 손상과 해수중에 부유되어 있는 중유나 어유에 의한 도막의 오염, 연화 등 가혹한 조건하에 있으므로 A/C 도막위에 내수성, 내후성, 내충격성을 가진 수선도료의 도장이 필요하다. 도막의 두께는 최소 250 $\mu$ m 이상이 필요하다고 사료된다.

## **3) 외현부(top side)**

항상 해수와는 접촉하지 않으나 간혹 파도나 해풍의 영향으로 해수의 비산에 의해서 젖을 때도 있고, 강열한 자외선을 받기도 하며 미관도 요구되므로 A/C (방청도료) 도막 위에 광택보지성, 색보지성이 양호한 외현도료를 도장한다.

## **4) 갑판부(deck area)**

해수로 씻길 때도 많고, 넓은 해양을 운항하므로 자외선을 강열하게 받을 뿐만 아니라, 사람의 보행, 하역에 의한 마모손상이 많으므로 이에 대한 내성이 있어야만 된다. 경우에 따라서는 미끄럼 방지도 요구되며, 열반사성도 요구된다.

## 5) 홀드부(hold area)

밀폐되어 있어 고온에서는 때때로 결로현상과 함께 적재화물에서 발생하는 가스(gas)로 인한 화학적 부식작용(광석, 화학원자재)을 받기 쉽고, 하역시의 기계적 손상도 받으므로 방식성, 내마모성이 좋은 홀드용 도료를 도장한다.

## 6) 탱크

### ① 원유 탱크

원유 중에 포함된 황화물분, 산, 염류 등의 불순물로 인해 부식되며, 또 하역 후의 증발이나 세정 작업시 사용된 해수에 의해서 부식이 촉진된다. 밸러스트(ballast) 겸용 탱크에서는 해수와의 충격으로 생기는 배의 요동으로 피로부식을 일으킬 수가 있다. 그래서 대형 탱크에서는 내수, 내해수성이 우수한 도료 도장과 전기 방식법을 병용하기도 한다.

### ② 밸러스트 탱크(ballast tank)

해수에 의한 부식과 해수의 요동에 의한 피로부식을 일으킨다. 내해수성이 우수한 도료 도장과 전기 방식법을 병용하는 경우가 많다.

### ③ 적재화물 탱크(cargo tank)

다종다양한 적재화물이 있으며 그 종류에 따라 강판의 부식을 방지함과 동시에 적재화물의 오염을 방지하기 위해서는 적재화물에 상응하는 내용제성, 내약품성, 내오염성이 우수한 도료로 도장한다.

### ④ 식수용 탱크(fresh water tank)

강판의 부식 방지와 함께 청수를 깨끗한 상태로 유지하기 위해서 음료수 적성시험에 합격된 내수성이 좋은 도료로 도장한다.

## 7) 기 타

선박에는 위에 기술된 용도와 기능 외에도 각종의 내성을 필요로 하는 장소가 많다. 예를 들면 욕실, 조리실 등과 같이 열과 습기를 받거나, 전지실(엔진실) 같이 산, 알카리의 비말이 있는 곳도 있으므로 제각각의 부식 특성에 견디는 도료의 도장이 필요하다.

### 2.2.8 선박의 선체 부위별 도장되는 도료의 특성과 그 종류

#### 1) 선저도료의 개요와 도장

선저도료에는 방식 및 방오의 2가지 중요한 목적이 있다. 오염에 의해서 선박은 운항속도가 저하되며 마찰 저항으로 인해 연료 소비량의 증가, 엔진의 조기 노후화 또, 선저 청정 때문에 수리를 위한 도킹비용이 증가하게 된다. 특히, 부착성 생물은 도막에 부착 되어 방식성능을 저하시키기로 한다. 이러한 해중 생물의 부착을 방지하는 기능성을 가진 도료(A/F도료)와 선박의 외판 부위의 부식을 방지하는 방청도료(A/C도료)가 선저도료이다.

##### ① 선저 A/C 도료

선저도료인 A/C 도료는 선저부, 수선부의 발청을 방지하기 위해서 도장하는 주목적과 동시에 이 도료의 도막 위에 도장하는 방오도료와 선체 외판과의 전기적 작용을 차단하는 역할을 겸하는 방청도료로서 외현부 등 다습환경의 장소에도 필요에 따라서 사용된다. 선저 A/C 도료는 내수성이 좋은 각종 전색제(vehicle)에 알루미늄 분, 철적, MIO 등을 혼합해서 만들어지기도 한다. 선저도료는 항상 해수에 침지되어 있어 전기 화학적 부식반응으로 도막에서의 부풀음, 박리 등이 발생되면 부식이 쉽게 일어나기 때문에 고품질의 것이 필요하다. 선저도료의 요점을 정리하면 다음과 같다.

- A. 선저도료는 선체 철판의 부식에 대한 철판의 손실 문제뿐만 아니라 방오효과를 극대화하여 선속의 유지에 따른 연료 소비 절감과 불가분의 관계가 있으므로 도료의 방청성과 내구성은 극히 중요한 문제라고 사료된다.
- B. 선저 A/C 도료는 최근 콜타르 에폭시(coal tar epoxy)에서 타르 프리 에폭시(tar free epoxy)로 점점 새로운 제품이 등장하고 있다.
- C. 도막의 두께는 무조건 얇게 하는 것만이 경제적이라고 할 수 없으며 그렇다고 1회 도장에 무조건 두껍게 하면 도막의 조기 결함에 의해 오히려 역효과를 가져올 수도 있다.
- D. 선저 A/C 도료는 음극 방식의 영향 즉 과방식의 영향을 적게 받는 에폭시 계통이 좋다.
- E. 수중 선체 외부의 음극방식시에 과방식이 될 경우 도막의 열화가 가속될 수 있으므로 양극 주위에 보호 코팅을 두껍게 할 필요가 있고 최소 400 $\mu$ m 이상의 에폭시 코팅을 할 필요가 있다.
- F. 콜타르 에폭시(coal tar epoxy)는 내식성, 내충격성, 내마모성, 음극의 과방식에 우수한 성능을 가지고 있다.
- G. 타르 프리 에폭시(Tar free epoxy)는 콜타르 에폭시(coal tar epoxy)의 두께 250 $\mu$ m 보다 약 75 $\mu$ m 정도 더 두껍게 도장하여야 우수한 성능을 발휘할 수 있다.
- H. A/C 도료의 도막 두께는 최소 275 $\mu$ m 이상이 요구되며 도료의 성능에 따라 가감 될 수 있다고 사료된다.

I. 방청도료의 종류와 특성은 다음과 같다. 각 도료마다 장단점은 있으나 함정에는 고품질의 에폭시 도료가 무난하다고 사료된다.

a) 알키드 수지도료

알키드 수지는 다염기산과 다가 알콜의 축합에서 얻어진 폴리에스테르 수지의 일종인데 도료용 합성수지로서 오랜 역사를 가지고 있다. 알키드 수지는 구성성분 중에 식물유 성분을 어느 정도 함유하고 있기 때문에 도료용으로 취급하기 쉬운 장점이 있다.

그러나 내해수성이 그다지 좋지 않으므로 페놀수지, 또는 석유수지를 병용하는 것이 보통이다.

b) 에폭시 수지도료

에피크로드 히드린과 비스페놀 A 또는 F형을 축합시킨 고분자 수지로서 분자 구조 중에 에폭사이드기와 수산기가 규칙적으로 분포되어 있다. 가교제인 아민, 아마이드 및 기타 성분과의 화학반응으로 치밀한 막(network film)을 형성함으로 우수한 성능을 가지며 해수환경에서의 중방식 도료로서 폭넓게 사용된다.

c) 비닐수지 도료

염화비닐 수지와 아세트산 비닐과의 혼성 중합체로 염화비닐의 비율이 많은 것을 사용하기 때문에 다른 비닐 수지 도료보다도 도막 성능이 우수한 점이 많다. 이 도료는 에폭시계 도료의 내후성을 보충하기 위해 마감 칠 도료로 사용되기도 한다.

d) 염화고무계 수지도료

염화고무는 천연고무를 염소화하여 얻은 4염화 고무와 3염화 고무를 혼합물로 염화고무에 합성 수지를 병용한 타입이다. 천연고무의 분자량을 저하시켜 4염화탄소로 용해시켜 염소화시킨 수지이다.

선저외판, 갑판 및 상부 구조물 등에 사용되나 염소기의 공해성 환경 문제로 최근에는 거의 사용하지 않는다.

e) 콜타르(coal tar) 에폭시계 도료

내수성이 강한 콜타르와 밀착성, 경도 등이 우수한 특성을 가진 에폭시 수지의 장점을 이용하여 혼합 제조된 도료이다. 주로 침수되는 부위, 강재면에 방청도료로 많이 사용된다.

f) 무기 아연말 도료

전색제는 silicate(규산)이고 안료로는 철보다 이온화 경향이 큰 금속인 아연말(zinc dust)을 다량 함유시켜 제조한 도료로서 철 구조물에 도장했을때, 아연이 희생양극 역할로 철의 부식을 방지하는 것으로서 고성능의 방청성을 가지는 일시 방청용(shop primer) 및 하이빌드형 장기 방청 프라이머(High build long-term anticorrosive primer)로 이용되고 있다.

**Table 2.9 The kinds of A/C paint for ship and advantage & disadvantage.**

Type	Advantage	Disadvantage
Alkyd	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Good resistance</li> <li>② Good color and gloss retention</li> <li>③ Cheap price</li> <li>④ Good workability</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Poor chemical resistance</li> <li>② Poor water &amp; seawater resistance</li> <li>③ Sometime cause bubble phenomenon</li> </ul>
Epoxy	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Excellent chemical resistance</li> <li>② Excellent mechanical-properties (hardness, flexibility, abrasion)</li> <li>③ Good adhesion property</li> <li>④ Good heat resistance</li> <li>⑤ Excellent water resistance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Very poor color &amp; gloss retention</li> <li>② Bad curing at low temperature</li> <li>③ Inconvenient handling because of 2-component</li> <li>④ Bad recoatability</li> <li>⑤ Poor weather resistance</li> </ul>
Vinyl	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Fast dry</li> <li>② Good recoatability</li> <li>③ Good chemical resistance</li> <li>④ Good weather resistance</li> <li>⑤ Good water resistance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Poor solvent resistance</li> <li>② Poor heat resistance</li> <li>③ Contains chloride-ion</li> <li>④ Poor oil resistance</li> </ul>
Chlorinated rubber	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Good water resistance</li> <li>② Good chemical resistance</li> <li>③ Excellent intercoat adhesion</li> <li>④ Good weather resistance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Contains chloride-ion</li> <li>② Yellowing</li> <li>③ Poor solvent resistance</li> </ul>
Coal tar epoxy	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Excellent water &amp; seawater resistance</li> <li>② Excellent chemical resistance</li> <li>③ Excellent intercoat adhesion</li> <li>④ High build of film thickness</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Limited color</li> <li>② Tar bleeding when overcoat</li> <li>③ Poor heat resistance</li> <li>④ Slow dry</li> <li>⑤ Very bad weather resistance</li> </ul>
Inorganic zinc	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Good weather resistance</li> <li>② Excellent heat resistance</li> <li>③ Excellent anticorrosive property</li> <li>④ Good compatibility (except oil-alkyd base)</li> <li>⑤ Excellent abrasion resistance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>① High price</li> <li>② Poor workability</li> <li>③ Difficult to treatment surface perfectly preparation of metal to coat</li> <li>④ White rusting(zinc salting)</li> <li>⑤ Difficult to overcoat because of dry film-hole</li> </ul>



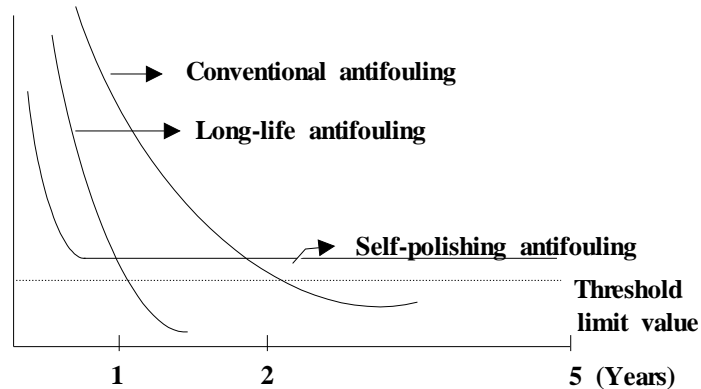
## ② 선저 A/F 도료

선저 방오도료는 선박 외판 침수부에 해중 생물이 부착해서 번식하는 것을 방지할 목적으로 도장하는 도료로 방오제를 사용해서 해중 생물의 번식을 억제하거나 독성에 의해서 죽이는 방식이 채택되고 있는데, 방오제의 종류, 함유량, 사용하는 전색제(vehicle)의 종류, 사용방법 등에 따라서 여러 가지 방오도료가 제조되고 있다. 방오제는 주로 아산화동 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )을 사용하고 있으나, 항만오염이 크고 흑변해 이상 부식을 나타내는 예가 많기 때문에 유기 방오제를 혼용하기도 한다. 유기 방오제로서 주로 유기 주석 화합물(organic tin compound)이 사용 되었는데, 유기 방오도료는 오염 해역에서도 흑변되지 않고 방오 효과도 그다지 저하되지 않는다. 아산화동은 주로 갑각류(banacles) 등의 동물류에, 유기주석 화합물은 해조류(algae) 등의 식물류의 부착 방지 효능이 크다. 그러나, 최근 환경 호르몬 문제로 사용이 금지되어 TBT (tri-butyltin) 가 함유되지 않은 새로운 방오도료가 등장하여 사용되어 지고 있다.

A/F 도료의 요점을 정리하면 다음과 같다.

- A. 선체의 오염에 의한 마찰 저항은 선속의 저하로 연료손실을 증가시키므로 오염의 억제는 극히 중요한 문제라고 사료된다.
- B. 방오도료는 재래형 (conventional), 장기형 (long-life), 마모형 (self-polishing) 등이 있다. 최근에는 대부분의 선박들이 self-polishing형의 도료로 방오되고 있다.
- C. 지난 40년 동안 방오도료는 산화구리와 유기계 주석의 유독 성분 때문에 의해서 만들어졌으나 환경문제가 대두되어 현재 사용이 금지되어 지고 있다.
- D. 방오도료의 수명은 재래형 방오도료의 경우 즉 산화구리가 주성분이며 물에 계속 용해되는 경우이고 장기형 방오도료는 산화구리와 유기물 방오제가 함유된 경우이며 수지성분이 불용성 또는 일부가 용해되는 것이고 마모형(S.P.C:self-polishing compound) 도료는 도장된 도막이 연속적으로 일정량 마모되면서 새로운 유독성층으로 갱신되어 유효한 방오제를 용출하게 된다.

E. S.P.C 방오도료의 경우 도장시에 생기는 표면의 거칠기가 가능한 적은 것이 좋고 도막 두께에 의해 수명이 결정된다. 그리고 배의 속력과 출항 횟수가 증가될수록 도막의 마모 감량이 증가되며 수명은 단축된다. 일반적으로 유효 기간을 3년으로 보고 있으나 미 함정에서는 5년 이상을 보증하는 방오도료를 채택하는 것으로 보고되고 있다.



F. 2년 이상의 방오효과를 얻기 위해서는  $100\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$  이상의 건조도막 두께가 필요하다. 그리고 배의 속력이 22knots 이상일 경우에는  $200\mu\text{m}$  이상의 두께가 필요하다.

G. 방오도료의 두께는 도료의 성능 및 선속과 재입거기간(redocking period)에 따라 달라질 수 있으며 최소  $300\mu\text{m}$  이상이 필요하다고 사료된다.

H. 2001년 10월 개최된 국제해사기구 외교 회의에서 방오도료 협정이 76개국에 의해 합의됨에 따라 2003년 1월 1일부터 TBT 함유도료의 사용을 금지하고, 2008년 1월 1일부터 TBT 잔존물(구도막 내의 존재물)이 있지 않도록 사용을 금지하게 되었다.

I. 국내 유기 주석계 도료 규제 현황

1단계 : 2000년 6월 이후

- 연근해선 25미터 이하 선박, 어망, 어구, 잡종선, 해양구조물에 대한 TBT 함유 도료 사용 금지하였다.

2단계 : 2001년 1월 이후

- 내항 여객선 TBT 함유 도료 사용 금지하였다.

3단계 : 2002년 6월 이후

- 내항 화물선 TBT 함유 도료 사용 금지하였다.

### ③ 선저의 A/F 도료의 방오제 용출기구

방오도료가 방오기능을 나타내기 위해서는 방오제의 적정량이 계속적으로 도막에서부터 해수 중에 용출하는 것이 필요하다. 우수한 방오도료는 방오제가 적당량으로 안정성 있게 용출되므로 방오효력을 장기간 나타내기 때문이다. 안정된 용출 속도는 방오기능과 중요한 관계를 갖고 있어 용출 기구에 대한 충분한 이해로 방오제의 용출을 장기간 안정되게 유지 시키는 것이 도료 배합의 설계에서 무엇보다 중요하다고 할 수 있다.

일반적으로 해수중의 생물의 부착방지를 위해서는 도막중에 있는 방오제의 용출량을 측정해서 결정하는데 방오제의 용출속도 (leaching rate)가 아산화동은 구리분(Cu)으로서  $10\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ , 유기주석계의 방오제는 주석(Sn)분으로서  $1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$  되면 좋다고 한다.

방오도료의 용출기구는 방오제가 해수중에 용출되어 가는 형태에 따라서 아래와 같이 3가지로 나누고 있다.

#### A. 비마모성 용해형 (non-polyshing soluble matrix type)

방오제를 도막중에서 보유, 유지하고 있는 matrix(모체)가 해수 중에 용해됨과 동시에 방오제가 용출되어지는 형태이다.

방오도료의 도막은 표면이 해수에 접촉하면 matrix가 용해되므로 인해 새로운 방오제 층이 노출되므로 방오력을 유효하게 지속할 수 있도록 되어 있다. 이러한 방오도료의 수지 주성분은 로진(rosin)이고 이것이 약 알칼리성인 해수 중에서 반응하여 검화되어 로진염을 만들면서 용해되어진다.

## B. 비용해형 (insoluble matrix type)

방오제가 비용해성 matrix 사이에서 용출되기 때문에 고농도의 방오제를 함유하며, 도막 중에서 방오제 상호간에 서로 접촉함으로써 matrix가 용해되지 않고도 내부의 방오제가 차례차례로 용출되어지는 형태이다.

이러한 형태의 matrix는 비닐수지, 염화고무수지가 주체로 되어 있고 실용적으로 다소의 로진(rosin)을 함유하고 있다.

비용해형은 용해형보다 방오제의 함유량도 많고 도막도 견고하다.

### \* 확산형 (diffusion type)

용해형, 비용해형으로도 대형 탱커선, 화물선의 선저입상(立上)부에 부착하는 해조류에는 만족한 결과가 얻어지지 않는다. 방오도료 중의 이 형태는 이 조건에 만족시키기 위해서 개발된 것이다. 이러한 확산형은 비닐수지, 아크릴수지, 염화고무수지 등의 바인더(binder)에 방오제인 유기주석계 화합물 또는 기타의 방오제를 다량으로 함유시켜 만든다.

유기 방오제는 수지와 함께 고용체가 되어 도막 중 표면에서 방오제가 해수 중에 용출하면 잔존하는 방오제는 도막내부에서 평행을 유지하면서 표면으로 이행되면서 순차적으로 용출되는 기구이다. 이것은 메커니즘 상 비용해형과 유사하므로 크게는 비용해형(insoluble matrix type)에 포함시킨다.

## C. 자기 마모형 (self polyshing type)

matrix가 해수 중에서 가수분해와 용해작용이 일어나면서 방오제가 용출되는 형태이다. 이것은 도막의 유기주석 화합물을 유효하게 해수 중에 용출시키는 수단으로 아크릴 수지, 알키드 수지, 비닐수지 등에 유기 주석 화합물을 화학적인 반응으로 결합시킨 matrix를 사용한다. 그리고, 현재는 tin-free type의 self polyshing compound형의 matrix(copper형, silicon형)가 개발되어 여기에, 유기 방오제(organic biocide)와 아산화동을 혼합하여 제조한 tin-free antifouling paint가 가장 많이 사용되어지고 있다.

D. 위 세가지 용출기구 이외의 최근 수지의 계통이 비마모, 비용해성으로 발수성(water repellency)을 가진 새로운 방오도료(silicon계)가 개발되어 LNG선 등에 사용되어지고 있다.

④ 방오도료의 종류 및 특성은 Table 2.10과 같다.

**Table 2.10 The kinds of anti-fouling paint.**

Type Item		Soluble matrix	Insoluble matrix	Self polyshing
① Leaching ratio control		Impossible	Impossible	Impossible
② Antifouling life time		Below 1 year	Below 2 years	Above 5 years
③ Effectiveness of biocide		Below 50%	Below 50%	100%
④ Adhesion		Bad	Not bad	Excellent
⑤ Physical properties		Bad	Not bad	Excellent
⑥ U.V resistance		Bad	Not bad	Excellent
⑦ Antifouling	Animal	Good	Excellent	Good
	Plant	Not bad	Good	Excellent
⑧ Advantage		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cheap price</li> <li>- Fast dry</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Long term antifouling</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Long term antifouling</li> <li>- Lower surface roughness</li> <li>- Lower fuel consumption</li> </ul>
⑨ Disadvantage		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Short term anti-fouling</li> <li>- High polluted coastal</li> <li>- High fuel consumption</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- High price</li> <li>- Safety problem when coating or cleaning</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- High price</li> <li>- Safety problem because high loading biocide</li> <li>- Lower biocide effectiveness when the ship lie anchor for long-term (above 6 month)</li> <li>- High level abrasion of film when exceed 25 knots</li> </ul>

## 2.2.9 탱크부의 도료 개요와 도장방식

### 1) 탱크 도장의 일반적 사항

탱크 내부의 부식은 탱크의 종류, 사용조건에 따라서 다르고 부식 기구, 부식 상태 등도 약간 다르다. 밸러스트 탱크에서는 함수율, 온도, 습도 외에 선박의 응력 집중부위에 있어서 반복응력(反復應力)의 영향 등 복잡하다. 아무튼 방식 처리하지 않은 탱크의 부식은 심하며, 화물유 탱크의 경우는 특히 원유 중에 있는 황화물의 영향으로 국부 부식을 일으키기 쉽다.

탱크 내부의 방식법으로서는 일반적으로 도장에 의한 방법과 전기 방식법을 병용하는 것이 보통이다. 그 외에 부식억제제의 이용, 가스방식, 제습법 등이 있으나, 탱크의 사용조건에 따라서 적용 불가능하거나 방식효과에 한계가 있어 제한적일 수 밖에 없다.

전기방식은 도장법과의 병용으로 지극히 효과가 크지만 단독으로서는 공조시(空槽時)나 밸러스트 함수시에도 해수에 접하지 않는 면에 대해서는 방식효과가 불충분하다는 결점을 갖고 있다.

탱크도장은 중방식을 목적으로 한다. 이러한 목적은

- ① 강판 부식의 방지 및 강판 대체기간의 연장
- ② 입거 간격 및 드라이 도킹기간의 연장
- ③ 가스 제거 및 탱크세척의 용이도
- ④ 선적 하물의 오염방지와 제품 품질의 보존
- ⑤ 부식제어(corrosion control) 적용에 의한 적재 중량의 증가
- ⑥ 보수비용의 경감 등의 이점으로 운항에 있어서 중방식 도장에 의한 채산성 향상이 기대 된다.

탱커(Tanker)의 적재화물은 주로 아래와 같이 분류된다.

- ① 원유 (crude oil)
- ② 흑유 (black oil) : 중유, 디젤유 등
- ③ 백유 (white oil) : 가솔린, 등유, 경유, 용제류

이와 같은 것이므로 탱크용 도료는 다음과 같은 특성이 필요하다.

- ① 내유, 내용제, 내수, 내해수성이 좋을 것
- ② 화물에 영향을 주지 않고 또한 영향을 받지 않을 것
- ③ 벨리스트나 공조시에도 방식이 될 것
- ④ 타 방식법과 비교해서 경제적인 것

그래서, 탱크용 도료는 용도, 적재화물의 종류에 따라서 선택하여야 한다. 대체로 Table. 2.11과 같이 사용하고 있다.

**Table 2.11 Variation of coating for tank with various cargo and usage.**

Kind of tank	Paint	Remark	DFT( $\mu\text{m}$ )
Oil tank	Epoxy Tar epoxy Inorganic zinc	Epoxy or vinyl top coating is generally necessary to the horizontal plane of inner tank in case of inorganic zinc coating.	250-300
Sea water tank	Epoxy Tar epoxy Inorganic zinc	Tar epoxy is very good, and Zinc is consumed by zinc salting with time in case of inorganic zinc coating.	250-300
Various oil, solvent chemical tank	Epoxy Inorganic zinc Urethane	Inorganic zinc coating is very good to gasoline, fuel oil, various oil, neutral oil, however not good to acid alkali, and vegetable oil etc.	250-300
Drinking water, fresh water and distilled water tank	Epoxy Tar epoxy	Tar epoxy is not good to drink water tank due to contamination by tar bleeding	250-300

## 2) 탱크용 도료의 시공과 사양

선박의 대형화로 탱크도 거대화되어 도장면적도 5-10만 m<sup>2</sup>이 보통이나 15만m<sup>2</sup> 이상인 것도 있다. 이러한 탱크 내의 도장공정을 원활하게 하는 것은 (선박의 총 도장 면적의 30-40% 차지) 선박의 건조공정에 미치는 영향이 크므로 매우 중요하다.

신조선의 탱크 도장방식은 대별해서 탱크내 도장과 블록도장의 2가지로 구별한다. 대형선인 경우는 블록(block)도장방식이 채용되고 있다. 보통은 강재를 쇼트 브ラスト(shot blast)하면, S/P을 도장하는 솟프라이밍(shop pimming)방식과, 선각의 블록 상태에서 도장하는 블록 도장방법을 병용하는 것이 선박 탱크도장의 기본으로 하고 있다.

탱크용 도료의 도막성능은 표면처리 정도, 도막의 두께, 사용 조건에 따라 크게 다르므로 이러한 제 조건을 고려해서 결정하여야 한다.

탱크의 일반적인 도장방식법은 Table. 2.12.과 같다.



**Table 2.12 Coating system of tank's interior area.**

Area	Shop primer	2 <sup>nd</sup> surface pretreatment	Coating system				Total or D.F.T (μm)
			1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>	
Ballast and/or blast oil tank	WP ZEP NZP IZP	St 3	TE	TE			250
			HTE				
	IZP	St 3	IZ				75
Cargo tank (White oil)	ZEP NZP	Above Sa 2½	EP	EP	EP		250
			HEP	HEP			
	IZP	St 3	IZ				75
Freshwater tank	WP NZP	St 3	EP	EP	EP		200
	ZEP	Sa 2½	HEP	HEP			
	WP ZEP	St 3	V	V	V	V	150
Void space	WP ZEP NZP IZP	St 2	HTE				200
			TE	TE			200
	WP ZEP NZP	St 2	EM	EM			100

W P : P.V.B Wash Primer

T E : Tar Epoxy paint

NZP : Non-Zinc epoxy shop Primer

HTE : High build Tar Epoxy paint

ZEP : Zinc Rich Epoxy shop Primer

I Z : Inorganic Zinc rich paint

IZP : Inorganic Zinc rich shop Prime

HEP : High build Epoxy Paint

E P : Epoxy Paint

V : Vinyl paint

E m : Emulsion or water soluble paint

음극 방식법은 밸러스트 탱크에 해수를 채울 때에 한해서만 적용되나 도장되지 않은 탱크의 전기방식에 비해 방식전류밀도, 즉 취부되는 양극의 수가 지극히 적게 된다는 이점이 있다고 한다. 그래서 전기방식에 의한 방식율은 약 60%정도가 된다고 하며 전기방식과 도장 방식법을 병용하면 100%에 가까운 효과가 얻어진다.

Table 2.13는 로이드 선급 협회에서 제시한 방식전류 밀도이다. (나강판의 경우)

**Table 2.13 Variation of corrosion current density with various tank.**

Tank (in case of bare steel)	mA/ft <sup>2</sup>	mA/m <sup>2</sup>
Bulk carrier side tank	12	128
Ballast tank, White oil tank	10	108
Crude oil, Ballast tank, Double bottom tank	8	85

### 3) 탱크 도장의 문제점

탱크 도장의 문제점은 도장 공기 및 요원의 확보, 전문직종의 육성과 도입, 작업 성력화 및 기계화와 더불어 안전 위생 측면에서도 집중 연구되어야 한다.

#### ① 도장 공기의 확보

선박의 도장 공사는 다른 도장에 비해 느리므로 충분한 공기가 필요하다. 공기가 짧을 경우 품질 불량을 일으켜 크레임의 발생 요인이 되므로 선각 공사의 공정과 시간 조정이 지극히 중요하다.

#### ② 요원 확보, 전문직종의 육성과 도입

계획된 공사기간을 지키고, 건조선의 인도 기일에 지장을 주지 않기 위해서는 전문요원의 확보와 각 직종별의 전문화를 추구하여야 한다.

#### ③ 도장 작업의 성력화 및 기계화

노동집약형의 조선업계에 있어서 표면처리 작업 및 도장 작업의 성력화 및 기계화가 지극히 제한된다는 문제점이 있다. 그래서, 고성능의 S/P 및 제청 경감형 도료에 의한 제청작업의 간소화, H/B형 도료의 도장으로 도장 횟수의 단축화, 속건에 의한 블록(block)작업의 회전율을 높이는 것이 성력화에 기여 한다.

#### ④ 안전 위생 대책

탱크내 작업은 높, 낮이에 따른 위험성 이외에도 도료의 유기용제로 인한 폭발, 화재, 중독 위험 등이 게재되어 있다. 이 대책으로서 온, 습도 조절 및 환기 등으로 작업환경의 개선이 필요하다. 또 도료는 무용제형이나 수용성 계 등으로 안전 위생을 고려한 제품이 개발되어야하며 어느 정도 실용화 단계에 놓여 있다.

#### 4) Tank용 도료 특성

- ① Ballast tank는 해수와의 노출의 반복과 습기가 찬 상태에서 비어 있는 경우가 있으며 또한 온도변화가 심하므로 우수한 내수성이 요구되며 고온도에서 내습성이 요구된다.
- ② 충분한 두께와 도막결함을 억제하기 위해 2회 이상의 도장이 필요하다.

### 2.2.10 도막의 결함 원인과 대책

도료를 도장해서 건조되는 과정으로부터 도막의 성능발휘와 수명에 관련되는 조기결함이 발생할 수 있는 요인으로서 배합 관련 결함(formulation related failure)은 Table 2.14(inorganic) 및 2.15(organic)에, 피도체 관련 결함(surface related failure)은 Table 2.16에, 도장시의 관련 결함(application related failure)은 Table 2.17에 그 현상 및 원인과 대책을 나타내었다.

**Table 2.14 Formulation related inorganic coating failure.**

coating failure	Failure appearance	Cause of failure	Remedy
<b>1. Checking</b>	Usually fine visible or microscopic checks. Do not penetrate to the substrate.	The zinc pigments to binder ratio is high; rapid drying conditions cause surface checking.	Formulation should include reinforcing pigments. Apply coating as thin as recommended. Second coat, if necessary. Apply under favorable drying conditions.
<b>2. Mud Cracking</b>	Fine to fairly large segment (1/4 in.) flaking from surface.	Application of coating too heavy. Rapid drying conditions.	Apply coating at no more than recommended thickness. Apply under favorable drying conditions.
<b>3. Pinpoint rusting</b>	Pinpoint spots of corrosion progressing from a few per square feet to almost continuous. Early failure can be catastrophic.	Zinc pigment mask by other pigmentation or improper zinc/binder ratio. Uneven coating thickness; thin coated areas show first failure.	Usual remedy: remove coating and reapply more satisfactory zinc coating. Apply maintenance coat at first sign of pinpoint failure.

**Table 2.15 Organic coating failure.**

<b>Coating failure</b>	<b>Failure appearance</b>	<b>Cause of failure</b>	<b>Remedy</b>
<b>1. Chalking</b>	Surface soft and powdery. Easily removed by wiping surface.	Surface disintegration by actinic rays of sun on the organic resin binder; improper pigmentation.	Select coatings formulated with radiation-resistant resins (acrylics) and noncatalytic, nonchalking pigments
<b>2. Erosion</b>	Similar to chalking. Surface removed on high spots and brush marks to base coating or primer.	Chalking mechanism with coating surface removed by weathering.	Select chalk-resistant coating with good flow out to a smooth film.
<b>3. Checking</b>	Surface phenomenon-uneven, small noncontinuous fissures in coating which do not penetrate to the substrate.	Surface stresses caused by shrinkage due to weathering and continued surface polymerization and oxidation.	Select coating formulated with weather-resistant resins and inert reinforcing pigments in addition to noncatalytic colored pigment.
<b>4. Alligatoring</b>	Very large macrochecking, generally cross-hatched pattern.	Internal stresses where surface shrinks more rapidly than body of coating. Hard topcoat applied over soft undercoat.	Apply thin coats and thoroughly dry before adding additional coats. Never apply hard topcoats (epoxy) over soft undercoats (asphalt).
<b>5. Cracking</b>	Small breaks in coating to substrate. May be linear, cross-hatched, or curved. Cracks may or may not be continuous.	Stress set up in coating due to continued polymerization and oxidation; improper pigmentation.	Select coating formulated from nonreactive weather-resist resins, reinforcing pigments, and nonreactive colored pigments.
<b>6. Mud Cracking</b>	Large macrocracking. Coating may curl at cracks and lose adhesion	Rapid drying of highly filled coatings, especially water-based materials (water emulsion paints).	Use coatings with strong adhesion. Apply coatings under proper drying conditions and prevent sags, puddles, or areas of excess thickness
<b>7. Wrinkling</b>	Furrows and ridges in coating surface. may be linear or random pattern. Wrinkle may be fine or quite large.	Surface reaction where surface of coating expands more rapidly during drying than does the body of the film.	Choose coatings with even, thorough drying characteristics. Apply evenly; avoid excess thickness.
<b>8. Biological</b>	Softening or slime reaction of coating-Blotchy brown or black spots on coating surface causing poor, dirty appearance.	The biodegradation of the coating by bacteria or fungi. the The coating is used as a source of nourishment.	Select oil-base coating which contains permanent fungicides or bactericides. Nonoil coatings should use nonbiodegradable modifiers.
<b>9. Discoloration</b>	Yellowing, greying, or darkening of coating.	Resin or pigment color change due to weather or chemical action.	Select coating formulated with both color stable resins and pigments.

**Table 2.16 Surface related failure.**

<b>Coating failure</b>	<b>Failure appearance</b>	<b>Cause of failure</b>	<b>Remedy</b>
<b>1. Previously used steel</b>	Blistering, rust, tubercles, loss of adhesion in areas where steel was previously exposed to corrosive conditions.	Retention of minute amounts of corrosion product or contaminant along grain boundaries of the steel surface, even though blasted to white metal.	Wash-blasted surface with water or dilute phosphoric acid solution and reblast. Apply an anticorrosive primer with strong adhesion. Where applicable, an inorganic zinc primer may provide a good base coat by reacting with the minute surface corrosion after the first blasting.
<b>2. Galvanized or metallic zinc surface</b>	White zinc corrosion forming under the coating or actually breaking through the coating.	Formation of zinc salts (oxide, sulfide, oxychloride, zinc soap) underneath coating.	Brush blast zinc surface or treat with commercial zinc treatment. Apply a nonoil base, inert, strongly adherent primer.
<b>3. Aluminum</b>	White corrosion product causing pinpoint failure in coating; loss of adhesion because of very smooth surface. Possible blistering.	The very smooth aluminum oxide surface. No physical adhesion.	Very lightly dust blast the aluminum surface, or where applicable, treat with commercial aluminum treatment. Apply a primer with known compatability and strong adhesion to aluminum surface.
<b>4. Copper</b>	Grey-green corrosion product; loss of adhesion.	Very smooth copper oxide surface. No physical adhesion.	Brush blast copper surface or etch with commercial copper treatment. apply a primer with known high adhesion to copper.
<b>5. Concrete</b>	Blistering of coating. Formation of calcium salts under coating, forcing coating from the surface. Loss of adhesion and peeling.	The chemical reactivity and moisture content of concrete. Its nonhomogeneous very porous structure. Pinholes, water, and air pockets in poured concrete surfaces.	The concrete should be clean and the surface dry. It may be acid etched or lightly blasted to obtain proper surface condition. Use a low molecular weight highly penetrating primer with strong alkali resistance (liquid epoxy). Primer should be heavy bodied and thixotropic to fill imperfec-tions in concrete surface.

**Table 2.17 Application related failure.**

<b>Coating failure</b>	<b>Failure appearance</b>	<b>Cause of failure</b>	<b>Remedy</b>
<b>1. Runs, Sags, Curtains</b>	Heavy areas in coating which flow down vertical surface in streaks or curtains.	Lack of care in application.	Remove runs and sags with a brush smoothly. Brush coating out well, finishing by light brushing in one direction.
<b>2. Improper coating thickness</b>	Areas of pinpoint corrosion between areas of solid coating. Where coating is over thick. Possible checking and cracking.	Thin areas, spatter coating, holidays. Runs, puddles, excessive number of spray passes in areas where coating is difficult.	Careful application. even spray passes with each pass overlapped 50%. Use cross spray technique.
<b>3. Overspray</b>	Very rough coating surface. May appear like sand in coating. Some dry coating, like dust, on surface. Pinpoint corrosion throughout rough areas.	Improper spraying technique. Uneven spray passes with gun too far from surface.	Apply coating with care and with even wet spray passes overlapped 50%. If overspray occurs, remove before overcoating.
<b>4. Pinholes</b>	Small, visible holes in coating (1/32 in.). Holes generally appear in concentrations with a random distribution. Pinpoint corrosion in pinholes.	Improper spray technique. Spray gun too close to surface with air bubble being forced into coating. Spray pot pressure too high with atomizing air pressure too low. Pinholes may exist in the substrate (concrete)	Apply coating with care with spray gun at the optimum distance from surface. Make sure gun is properly adjusted. If pinholes already exist, apply coating by brush, working it into surface.
<b>5. Holidays</b>	General corrosion in bare or thin areas of surface which were uncoated by the painter. Most often in difficult areas to coat.	Poor, inconsistent application. Lack of care.	Apply coating in careful, consistent manner, making certain that no areas remain uncoated. overlap each pass 50%.
<b>6. Spatter coat</b>	Pinpoint rusting in area of thin coating, usually at end of spray pass or around a complex section of structure. Small spots of coating which are noncontinuous over substrate. In poor light may seem continuous.	Discrete coating droplets which are not continuous over surface. Inconsistent spray passes not overlapped 50%. Spray gun filpped at end of spray pass.	Apply coating with care. Use even, wet spray with each pass overlapped 50%. Use cross spray technique.
<b>7. Cratering</b>	Pinpoint rust forming in thin areas of bug eyes, fish eyes, or craters randomly dispersed over coated area. May be more prevalent in thicker sections	Improper solvent mixture, oil in atomizing air, surface contamination, particulate fallout during application, high surface tension.	Once cratering occurs, sand or roughen crater area, Apply second coat by brush, working coating into cratered area.

## 2.3 중방식 도장과 전기방식법 병용과 방식성 시험 방법고찰

### 2.3.1 선체 및 탱크의 부식 억제를 위한 전기 방식법 적용

#### 1) 선저 전기방식법

- ① 선저 외판은 A/C와 A/F 도료가 도장되어 있으나 장기간의 방식을 위해서 전기방식법이 함께 채용되어지고 있다.
- ② 전기방식법은 외부전원법과 유전양극법이 있으며 외부전원법의 경우 과방식의 위험이 있으나 최근 예폭시계통의 A/C 도료가 도장되어 있으므로 과방식의 위험이 적어진 편이다.
- ③ 그리고 불용성 양극 사이의 중앙 지점에 기준전극을 설치하여(Zn극) 최적의 방식전위가 유지되어 방식전류가 자동 조절되는 정전위 장치를 설치하고 있다.
- ④ 선저 외판의 도료(A/C)의 종류에 따라 다음과 같이 최대의 허용방식 전위가 결정된다.

A. 油 性 系 :  $-800 \sim -850\text{mV}$  (SCE, 포화카로멜전극)

B. 비 닐 계 :  $-800 \sim -950\text{mV}$  ( " , " )

C. 콜타르 예폭시계 :  $-800 \sim -1,010\text{mV}$  ( " , " )

- ⑤ 전술한 바와 같이 선저 외판을 외부 전원법에 의해서 방식 할 경우 기준전극을 Zn극으로 사용하는 경우가 있다.

이 경우 Zn극은 해수에서  $-1,030\text{mV}(\text{SCE})$  이므로 가령 최적 방식전위를  $-800\text{mV}(\text{SCE})$ 라고 한다면 Zn극으로 측정된 최적방식 전위는  $-800\text{mV} - (-1,030\text{mV}) = 230\text{mV}$  이다.

- ⑥ 따라서 함정에서 외부 전원법(ICCP)을 적용할 경우 Zn극 기준으로  $130\text{mV} \sim 230\text{mV}$  의 전위가 최적의 방식전위라 할 수 있다.



- ⑦ 함정이 정박 중 혹은 항해중이라 하더라도 방식전위는 항상 일정한 값을 유지해야하며 단지 전류계에 흐르는 전류는 정박 중보다 항해 중에 음분극의 감소로 일정 방식전위를 유지하기 위해서 많은 양의 전류가 흐른다.
- ⑧ 최적의 소요 방식 전류 밀도는 도료의 종류에 따라 다음과 같다.
- A. 油性系 :  $10 \text{ mA/m}^2$
- B. 비닐계 :  $8 \text{ mA/m}^2$
- C. 콜타르 에폭시계 :  $6 \text{ mA/m}^2$
- ⑨ 최근에는 유전 양극법 보다는 입거(dry docking) 기간이 길어지므로 안정된 외부전원법을 주로 채용하는 추세에 있다.

## 2) 밸러스트 탱크의 전기 방식법

- ① 밸러스트 탱크는 온도의 변화가 심하고 습도가 높으며 산소의 공급이 충분하며 건습이 반복되어 가혹한 부식 환경에 노출되어 있다고 할 수 있다.
- ② 따라서, 밸러스트 탱크는 밸러스트율, 밸러스트 계속 일수 등에 따라 부식의 정도가 다르고 방식 전류밀도가 다르다.
- ③ 옛날에는 밸러스트 탱크를 도장하지 않고 전기 방식만 하였으나 최근에는 순수 에폭시계 또는 콜타르 에폭시계통의 A/C 도료를 도장한 후 보조 전기방식법(희생양극법)을 병용하고 있으며 이 방법이 가장 경제적인 방법이다.
- ④ 전기방식법을 적용할 경우 밸러스트율, 침지일수, 양극의 종류, 탱크의 도장상태 등 경험적 요소를 참고하여 설계하나 탱크 구조의 복잡성 등으로 인해 완전 방식을 기대하기 어려운 면이 있으므로 철저한 관리 감독이 필요하다.
- ⑤ 밸러스트 탱크 내에 콜타르 에폭시 건조도막 두께  $250\mu\text{m}$  이상인 경우 Zn 양극으로  $5\text{mA/m}^2$  이상의 방식 전류 밀도가 필요하다.

- ⑥ 건조도막 두께가  $150\mu\text{m}$ 인 경우에는  $7\text{mA}/\text{m}^2$ 가 필요하며 특수 콜타르 예폭 시가  $200\mu\text{m}$  두께인 경우에는  $3\text{mA}/\text{m}^2$ 의 방식전류밀도가 필요하다.
- ⑦ 따라서 현재 함정에서는 통상  $250\mu\text{m}$ 의 건조도막 두께가 일반적이므로 소요방식 전류밀도는 적어도  $5\text{mA}/\text{m}^2$  이상이 필요하다고 사료된다.
- ⑧ 희생양극은 Zn과 Al 합금이 있으며 Al 합금의 경우 가격이 저렴하나 슬러지량이 많고 탱크 내에서의 폭발의 위험 등 어려운 점이 있으므로 대개의 경우 Zn양극을 취부하는 경우가 많다.

## 2.3.2 도료의 방식성 시험 방법과 평가

### 1) 방식시험의 문제점

- ① 옥외에 폭로시킨 도막은 자외선, 물, 공기중의 산소, 유독가스 등의 작용에 의해서 열화한다. 따라서 도장의 방식시험은 특정의 주위 부식 환경요인에 대한 저항성을 나타내는 것으로 평가하는 것이 필요하다.
- ② 도막의 성능은 소재의 종류, 소재의 상태, 도장방법 및 도막두께, 도장횟수에 따라서 영향을 받는다는 점을 충분히 숙지해야 한다.
- ③ 도막의 건조시간은 그 성능에 큰 영향을 미치므로 소정의 interval(간격)을 가지는 것이 중요하다. 예를 들면 연(鉛)계 안료를 사용하면 비히클 성분과의 반응으로 도막의 내식성이 향상되는데, 단기간의 건조시에는 충분한 성능을 발휘하지 못한다. 단, 후막형 도료의 도장후 도막에서의 잔존용제는 건조불량의 원인 및 방식성능을 저하시키기도 한다.
- ④ 방식도료는 상도와의 결합에 의해서 그 성능을 충분히 발휘하도록 설계하며 평가하는 것이 필요하다.

## 2) 시험 방법

### ① 자연 폭로시험

도장된 시편을 옥외의 폭로대에 설치하여, 그 열화상태를 관찰한다. 방식도료의 최종적 평가방법으로서는 유효한 것이나, 결과를 얻기 위해서 장기간이 소요되고, 또 실시할 때는 폭로대의 방향, 각도, 기상조건, 공기 중 부식성 물질의 양에 따라 결과가 다르게 나타날 때 표준방법은 시험편을 남쪽으로 향하고, 수평면과의 각도를 위도보다도  $5^{\circ}$  낮은 각도로 유지해서 도막면의 백악화(chalking), 부풀음, 균열, 광택의 변화, 변색, 녹발생 등을 관찰한다.

기타, 폭로 방법으로서 수평가대, 수직가대, 변각가대, 태양추적가대, 혹은 해상가대가 있다. 폭로시험에 사용되는 시험편은 보통 평판이나 리벳 및 용접부를 연결 시킨 리벳판넬, 강 구조물에 공통되는 형상의 것을 고안된 것으로 Fig 2.15와 같은 KTA test pannel등이 있다.

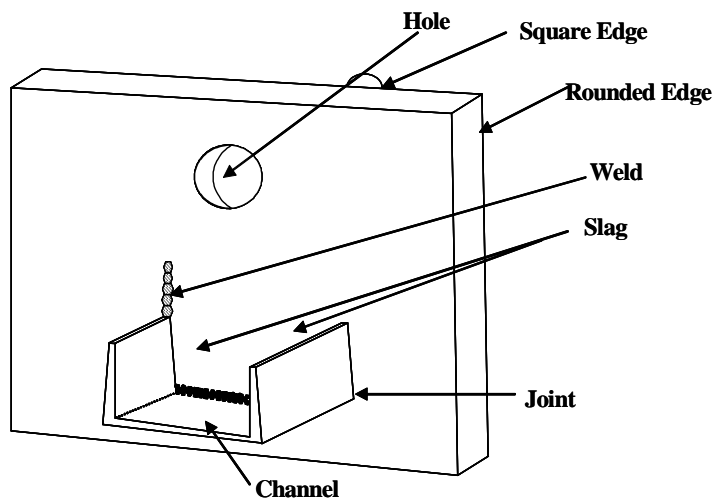


Fig. 2.15 Experimental apparatus for KTA - test pannel.

## ② 촉진 내후성시험

도막을 열화 시키는 자외선, 온도, 물 등을 가혹하게 작용시켜서 열화를 빠르게 일으켜서 내구성 시험 기간을 단축시키는 것이다. 널리 사용되는 것은 weather-o-meter이고 carbon-arc 또는 xenone-lamp 등의 자외선이 조사되게 하고 시간간격을 설정하여 물을 분사하는 장치이다. 내식성 시험으로서는 문제가 있고, 방식도료의 평가법으로서도 가치는 적다.

## ③ 내염수성 시험

도장된 시험편을 식염수에 침적해서 그 열화상태를 관찰한다. 시험편의 제작 방법, 도막두께, 도장횟수, 식염수의 농도, 온도에 따라 결과가 변한다. 그러므로 국가 및 협회의 규격에 따라 온도 및 식염수 농도, 판정방법이 약간씩 다르다.

도장한 도막에 X-mark 등을 내어 침지하는 것도 있다. 이 방법은 X-mark 한 결함부에서부터 열화가 진행되므로 유효한 방법이라고 본다. X-mark한 부위의 녹 발생의 진행폭이 1mm 이하, 또는 수 mm 이하로 규격을 정하고 있다. 그리고 X-mark 한 시험편을 넣으면 다른 부분에서 부풀음이 발생되기 쉬우므로 이점을 유의할 필요가 있다. 특히 고성능의 방청도료는 40°C, 60°C에서의 촉진시험을 하기도 한다.

## ④ 내염수 분무성 시험

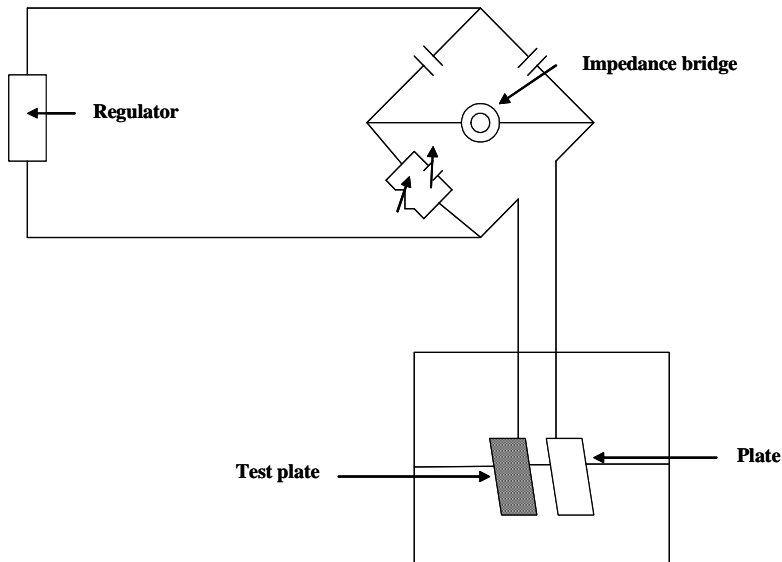
식염수를 분무해서 도막의 열화를 조성한다. 내염수 시험과 거의 같은 결과가 얻어진다. 식염수의 농도, 온도를 변화시켜 시험하기도 한다. KS(한국 공업 규격)에서는 5%, 35°C로 규정하고 있다.

## ⑤ 결로형 가스 부식 시험

유독가스(SO<sub>2</sub> 가스 등), 염수분무, 자외선 조사, 고온·저온에서의 습도 사이클, 건조와 결로를 조합시켜서 보다 현실적인 폭로 환경을 모형화(simulation)한 방법이다.

### ⑥ Impedance 측정방법

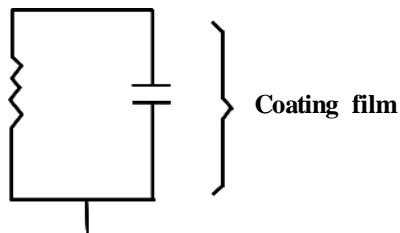
도막의 부식성을 전기화학적으로 측정하는 방법으로는 각종의 방법이 있으나 도막의 임피던스(impedance) 측정하여 도막의 수명을 추정하는 방법으로 실용화 조건에 있어서 결과와 잘 일치할 수가 있다고 알려져 있다. 이 방법은 Fig. 2.16과 같이 임피던스 다리(impedance bridge)를 이용해 그 교류저항 및 용량을 측정하는 것이다.



**Fig. 2.16 Schematic diagram for impedance measurement method.**

#### A. 전기 회로로서의 도막

도막은 이온 투과 등에 대한 저항으로서 작용하나 Fig. 2.17에서 보는 바와 같이 동시에 condenser로서의 기능도 있다.



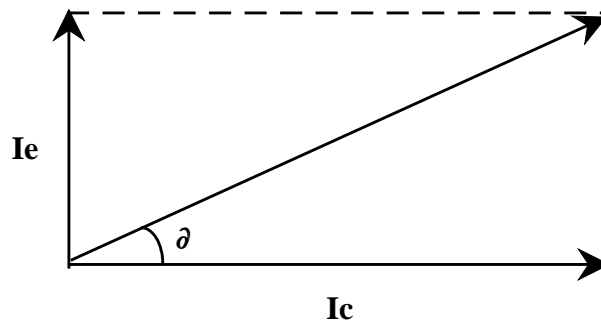
**Fig 2.17 Schematic diagram of electrical circuit for coating film boundary.**

### B. 도막에 흐르는 전류

도막에 흐르는 교류 전류는 이온 투과, 핀홀(pinhole) 등에 의한 손실 전류와 축전지(condenser) 부분을 흐르는 충전 전류가 된다.

### C. $\tan \delta$ 치

Fig. 2.18에서와 같이 손실전류  $I_e$ 와 충전전류  $I_c$ 로하여 합성한 것을 vector로서 나타낼 수가 있다. 이 때의,  $I_e/I_c$ 을 손실정점( $\tan \delta$ )이라고 말한다.  $I_c$ 는 도료의 종류에 관계없이 거의 일정하므로  $\tan \delta$ 에 의해 이온 투과성의 비교가 된다. 실험에 의해 도막의  $\tan \delta$ 는 직류 전도도와 잘 일치하는 것이 확인되고 있다.



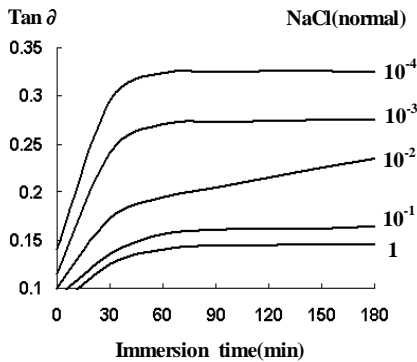
**Fig. 2.18 Schematic diagram of  $\tan \delta$  vector AC impedance measurement.**

### D. 측정 방법의 실제

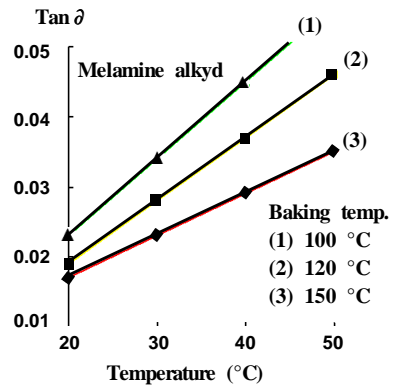
- a) 침지법 : 식염수 등에 도장된 시험편을 침지해서 그 간의 impedance를 측정한다.
- b) cell에 의한 방법 : 시험편의 일부에 측정용 cell을 부착시켜 측정한다.
- c) paste 법 : CMC(carboxyl methyl cellulose)로 만든 전해액의 paste을 도막에 도장하여 그 위에 알미늄박과 소지와와의 사이의 impedance를 측정한다. 이 방법은 현장 측정에 적합하다.

## E. 측정상의 문제점

- a) 침지액의 농도 : Fig. 2.19에서 농도가 낮아질수록  $\tan \delta$  는 크다. 이것은 침투압의 차이에 의해 생기는 것이라고 사료된다.
- b) 침지액의 온도 : Fig. 2.20에서 보면 침지액의 온도변화에 대해서  $\tan \delta$  도 직선적으로 변한다.



**Fig. 2.19 Relationship between concentration and  $\tan \delta$  with immersion time.**



**Fig. 2.20 Relationship between baking temp. and  $\tan \delta$  with immersion temp.**

## F. 측정치

측정치는 아래의 식에서 보는바와 같이 각종의 주파수에서의 용량치, 저항치,  $\tan \delta$  로서 얻어진다.

$$\tan \delta = \frac{1}{2fcR}$$

f : 주파수(c/sec)

c : 용량(F)

R : 저항( $\Omega$ )

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1 25 $\mu$ m 도막 두께의 중방식 도장에 관한 전기화학적 내식성 평가

##### 3.1.1 연구 배경 및 목적

최근 산업 사회의 급격한 발전과 함께 육·해상의 각종 강 구조물들은 가혹한 부식 환경에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 또한 이들 구조물들은 부식을 막기 위해서 적절한 방법으로 방식되고 있다. 예를 들면 육·해상의 강교, 부두 크레인 등의 구조물 등은 도장에 의해 방식되고 있으며 부두의 수중 강파일 등은 전기방식법으로 방식되고 있다<sup>20~35)</sup>. 그리고 일본의 한 보고서에 의하면 각종 강구조물의 방식 대책비 중에서 표면 도장에 의한 경비가 전체 방식 경비 중 약 63%를 차지하는 것으로 보고되고 있다<sup>26)</sup>. 우리나라의 경우에도 일본과 비슷한 지리적, 환경적 여건을 감안 할 때 표면 도장에 의한 방식 대책비가 큰 비중을 차지하리라 사료된다.

이처럼 표면 도장에 의한 강 구조물의 방식 범위가 넓은 것은 사실이나, 최적의 경제적인 표면 도장을 위해 해결해야 될 과제도 많은 것으로 사료된다. 예를 들면, 내구성 및 내식성이 우수한 도료의 개발, 도막의 열화<sup>37~47)</sup>와 결함<sup>48~57)</sup>을 최대한 억제하기 위한 대책법 등이 해당된다<sup>37~57)</sup>. 그리고 도장된 도막의 성능을 신속 정확하게 평가하는 방법 제시도 중요하다고 사료되며 이들 방법에는 염수분무시험을 비롯해서 교류임피던스법 등이 있다<sup>52~59)</sup>. 그러나 임피던스법의 경우 재현성과 경제적인 측면에서 시간이 많이 소모되는 등의 문제점도 제기 되고 있다

본 연구에서는 방식도료로 가장 많이 사용되고 있는 5종류의 에폭시계 방식도료를 해수 용액에서의 내식성을 다양한 전기화학적 방법으로 평가하였다. 그리고 이들의 결과를 비교 고찰함으로써 각종 도료에 대해 경제적이면서도 정확한 내식성 평가 방법은 무엇이며, 또한 이들 도료 중 어떤 종류의 도료가



가장 내식성이 양호한지에 대해서도 비교 고찰하였다.

따라서 본 연구의 결과는 각종 방식 도료의 정확한 내식성 평가와 내식성이 양호한 도료의 선택에 적절한 가이드라인을 제시해 줄 것으로 사료된다.

### 3.1.2. 실험 방법

#### 1) 시험편 제작

일반 구조용 SS 400강을 30cm×20cm×0.3cm 규격의 시험편을 제작한 후 표면에 잔류해 있는 유분, 그리스 분 및 기타 오염 물질을 용제 세척하여 제거한 후 연마제 블라스트 세척법으로 Sa 2½ (준백색 금속면)까지 탈청하였다. 그리고 표면의 평균조도(Ra)가 12.5-20μm 이내가 되도록 하였으며, 노즐 분사압이 125 기압의 에어리스 스프레이로 기온 21℃, 상대습도 65-70% 조건에서 도장하였다.

이 때의 건조도막 두께는 25μm로 하였다. 그리고 도장에 사용된 도료의 종류는 다음과 같은 5종류를 선택하였다. 콜타르 에폭시(TE), 하이 솔리드 에폭시(HE)와 페놀 에폭시(PE), 그리고, 솔벤트 프리 에폭시(SE) 및 세라믹 에폭시(CE)등이다. 각각 15일간 상온 건조하였으며, 각 도료의 조성은 Table 3.1과 같다.

**Table 3.1 Chemical compositions of heavy anticorrosive paints (wt%).**

Type	Coal tar epoxy (TE)	High solid epoxy (HE)	Phenol epoxy (PE)	Ceramic epoxy (CE)	Solvent free epoxy (SE)
Epoxy resin solid	13.6	26	23	polymer 55.7	38
Coal tar	34.5	-	-	-	-
Polyamide resin	6.6	-	-	-	-
Amine adduct	-	-	3.8	-	-
Polyamide adduct	-	10	-	-	-
Aromatic amine adduct	-	-	-	-	13.75
Non-reactive diluent	-	-	-	-	8.75
Additive's solid	1.3	2.0	0.6	-	1.25
Pigments	31.2	50	52.6	44.3	38.25
Volatile matter	22.8	12	20	-	0
Total	100	100	100	100	100

## 2) 실험 측정 방법

5종류의 시험편을  $3\text{cm} \times 2\text{cm}$ 의 크기로 절단한 후 가장자리 중앙부에 구멍을 뚫어 동선을 연결한 후 표면적  $1\text{cm}^2$ 를 제외한 나머지 부분은 에폭시로 절연 시켰다. 그리고 각각의 시험편을 천연 해수 용액에 침지한 후 20시간이 경과한 후부터 실험을 시작하였다(평균 20시간 후부터 전위측정가능). 침지시간의 시간적 변화에 따른 부식 전위의 변화, 양극 및 음극 분극 곡선, 사이클릭 볼타모그램 및 AC 임피던스법에 의한 임피던스 측정과 표면의 사진 등으로 고찰 하였다.

### 3.1.3 실험 결과 및 고찰

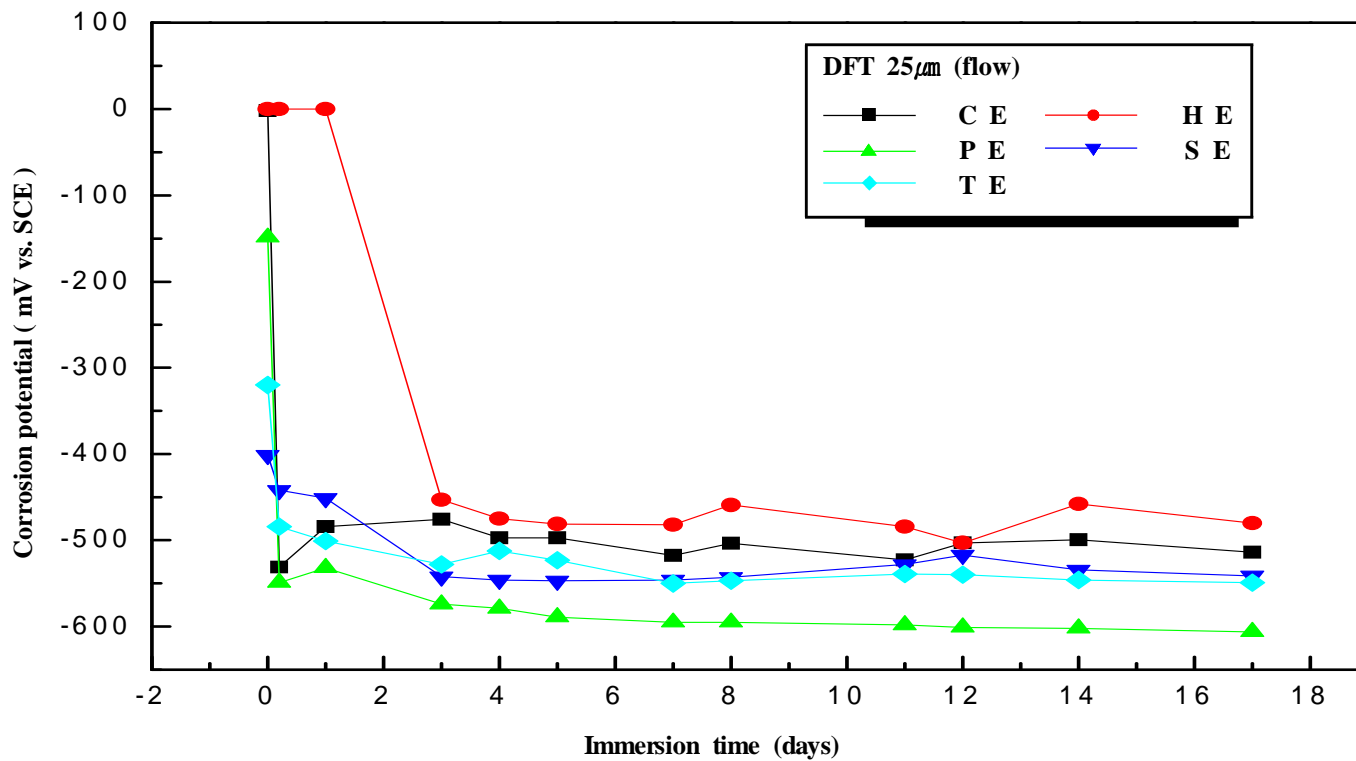
Fig. 3.1은 5종류의 시험편과 페인팅을 하지 않은 철 시험편에 대해서 천연 해수용액에서 침지 시간 변화에 따른 부식 전위의 변화를 보여주고 있다. 페인팅을 하지 않은 철 시험편이 가장 비한 전위 값을 나타내고 있으며, 하이 솔리드 에폭시(HE) 시험편이 가장 귀한 전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 페놀 에폭시(PE)와 세라믹 에폭시(CE)가 다음으로 귀한 전위 값을 나타내고 있으며, 솔벤트 프리 에폭시(SE)가 도료 중 가장 비한 전위 값을 나타내었다.

일반적으로 철 시험편의 경우 해수용액에서 부식전위가 귀한 값을 나타낼 수록 내식성이 양호한 것으로 정성적인 평가를 하는 경우가 많으며, 도장 시험편의 경우도 부식전위의 측정에 의해서 내식성을 평가하는 연구결과가 보고되고 있다<sup>60~66)</sup>.

그리고 Fig. 3.1의 부식전위의 변화에서 하이 솔리드 에폭시(HE)가 도료 중에서 가장 귀한 부식전위를 나타내므로 내식성이 가장 양호한 것으로 사료되며, 도료를 칠하지 않은 Fe 시험편의 경우 물과 용존산소가 금속표면의 확산이 용이함과 동시 염소이온에 의한 산화피막의 파괴와 함께 부식전위가 비한 방향으로 이행하면서 부식속도가 큰 것으로 간주된다.

그리고 도료를 칠한 시험편의 부식전위가 귀한 값을 나타내는 것은 도막에 의한 양분극의 증대에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 3.2의 유동상태에서도 하이 솔리드 에폭시(HE)가 비교적 귀한 값을 나타내는 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.



\* CE : Ceramic Epoxy, HE : High solid Epoxy, PE : Phenol Epoxy, SE : Solvent free Epoxy, TE : coal Tar Epoxy, Fe : Base steel

**Fig. 3.1** Variation of corrosion potential with immersion day in natural sea water solution

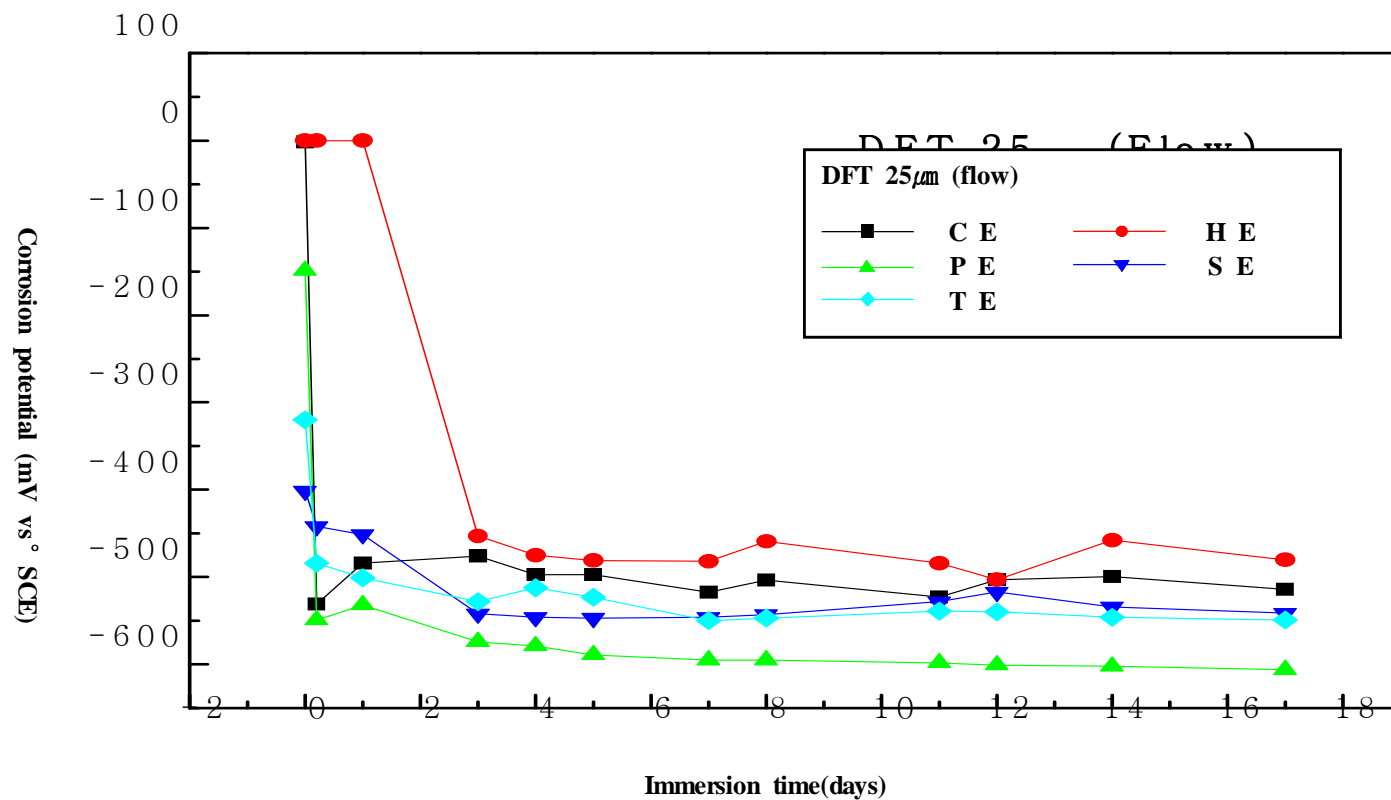


Fig.3.2 Variation of corrosion potential with immersion days in natural sea water solution (flow condition)

Fig. 3.3은 각각의 시험편에 대한 양극 분극 곡선을 나타내고 있다.(delay time: 1000s, scan speed: 1mV/s) 부동태 전류밀도가 가장 적은 경우가 하이 솔리드 에폭시(HE)이며 세라믹 에폭시(CE)도 하이 솔리드 에폭시(HE)와 근접한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

그리고 솔벤트 프리 에폭시(SE)가 부동태 전류 밀도 값이 가장 큰 값을 나타내고 있으며 Fig. 3.1의 부식전위도 솔벤트 프리 에폭시(SE)가 가장 낮은 값을 나타내고 있음을 비추어 볼 때 부식 전위와 부동태 전류 밀도 값 사이에 상관관계가 있는 것으로 사료된다.

Fig. 3.4는 음극 분극 곡선을 보여주고 있다. 음극 분극 곡선 상에서도 하이 솔리드 에폭시(HE)와 세라믹 에폭시(CE)의 경우가 확산 한계 전류 밀도가 비교적 적은 값을 나타내고 있으며 솔벤트 에폭시가 가장 큰 확산 한계 전류 밀도 값을 보여주고 있음을 알 수 있다.

그리고 음극 분극 곡선 상에서 -0.8V(SCE)의 분극 전위에서 보여주고 있는 확산한계 전류 밀도 값과 Fig. 3.3의 부동태 전류밀도 값과는 상관관계가 있음을 알 수 있다. 즉 부동태 전류밀도 값이 클수록 확산한계 전류밀도 값도 크다는 사실을 알 수 있었다.

따라서 내식성이 좋을수록 즉, 도막이 치밀할수록 산소의 금속면까지의 투과 속도가 감소한다는 사실과 양분극에 의한 용해 속도가 용이하지 않다는 것을 미루어 짐작할 수 있다.

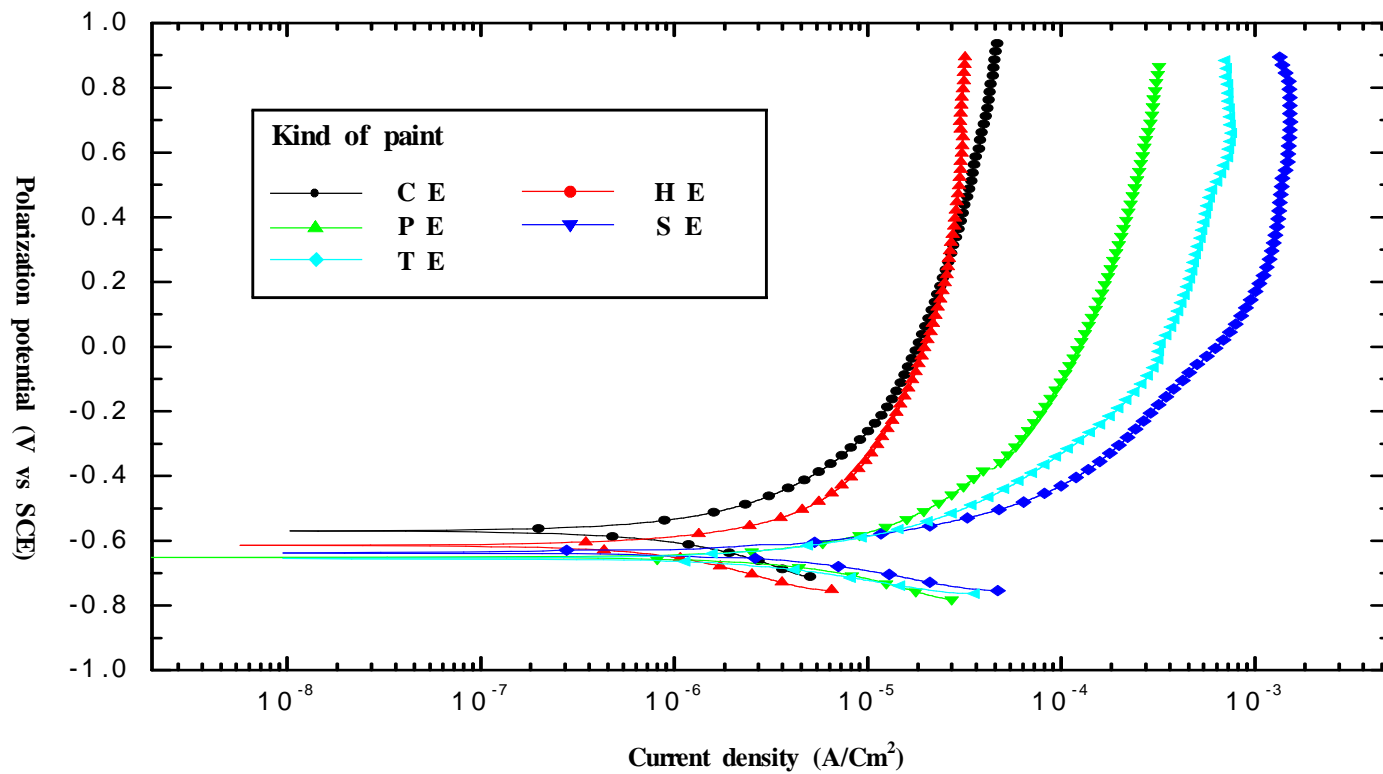


Fig. 3.3 Variation of anodic polarization curves in natural sea water solution

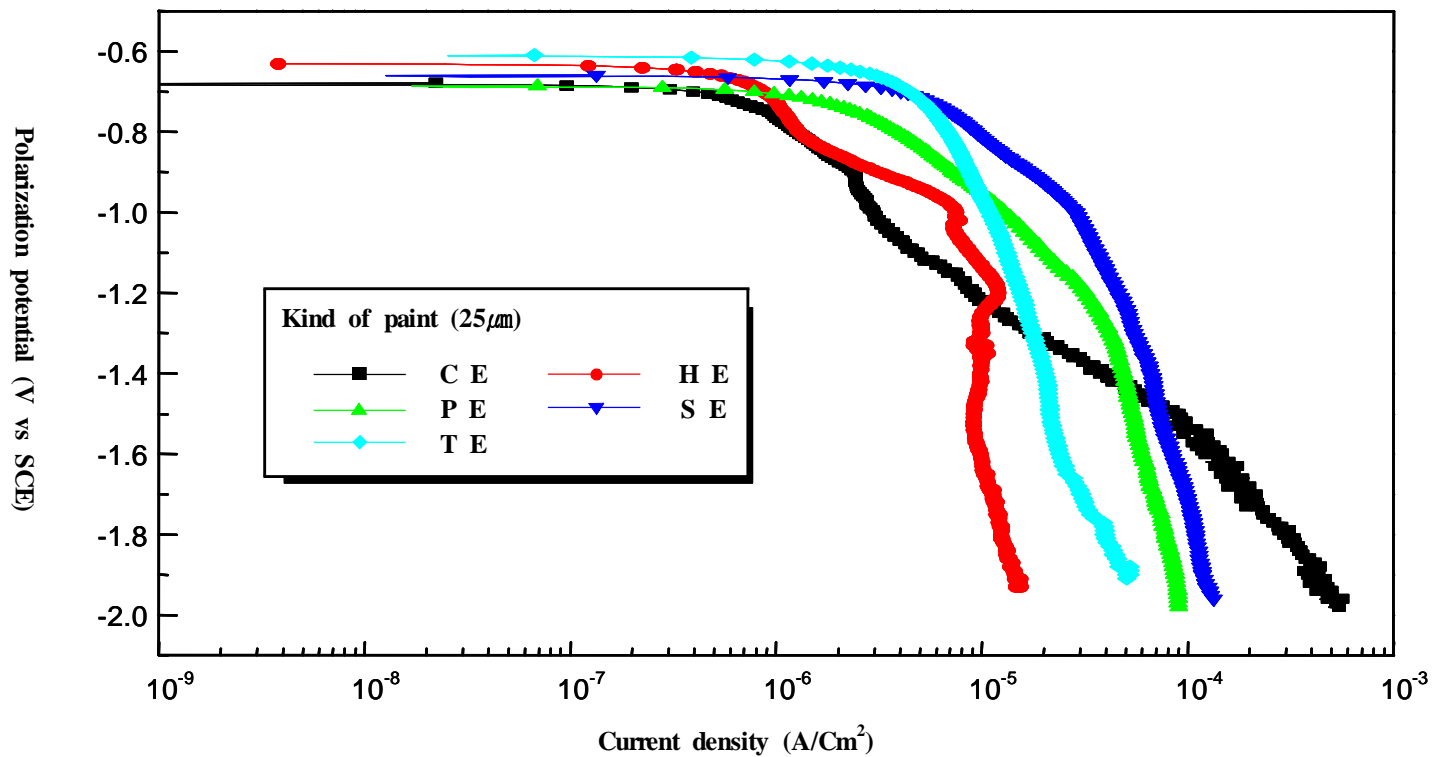


Fig. 3.4 Variation of cathodic polarization curves in natural sea water solution



Fig. 3.5는 세라믹 에폭시(CE)의 침지시간에 따른 양극 분극 곡선을 나타내고 있다. 침지시간의 경과에 따라 분극곡선상의 부동태 전류밀도가 증가하고 있으며 타펠 외삽법으로 구하는 외형상의 부식 전류밀도 역시 침지시간의 경과에 따라 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 침지 5일과 10일의 경우에는 큰 차이가 나타나지 않고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3.6은 하이솔리드 에폭시(HE)의 침지시간에 따른 분극곡선의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 하이솔리드 에폭시의 경우에도 세라믹 에폭시와 마찬가지로 침지시간의 증가에 따라 부동태 전류밀도 및 부식 전류밀도가 증가하는 경향을 알 수 있다.

Fig. 3.7, 3.8, 3.9는 각각 페놀 에폭시(PE), 솔벤트 에폭시(SE), 및 콜타르 에폭시(TE)의 침지시간의 경과에 따른 분극곡선의 변화를 보여주고 있다. 페놀 에폭시(PE)와 솔벤트 에폭시(SE)의 경우에는 하이솔리드 에폭시와 세라믹 에폭시와 같이 침지시간의 증가에 따라 부동태 전류밀도와 부식 전류밀도가 증가하는 경향이 있으나 콜타르 에폭시(TE)의 경우에는 침지시간의 경과에 따라 큰 차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 이것은 콜타르 에폭시(TE)의 경우 침지후 하루가 경과하였을 때에 이미 큰 부식전류가 흐르게 되므로 침지시간에 따라 큰 차이가 나지 않는 것으로 사료된다.

Fig. 3.10은 다섯 종류의 시험편에 대한 침지 24시간 후의 분극곡선의 변화를 보여주고 있다. 하이솔리드 에폭시(HE)가 부식 전류밀도는 가장 적은 값을 나타내고 있으나 부동태 전류밀도는 오히려 페놀 에폭시(PE)가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 콜타르 에폭시(TE)가 가장 큰 부식 전류밀도와 부동태 전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.11은 침지 5일 후의 분극곡선변화를 나타내고 있다. 페놀에폭시(PE)와 하이솔리드 에폭시(HE)가 비교적 적은 부동태 전류밀도를 나타내고 있으며 특이한 점은 콜타르 에폭시(TE)의 경우 부식전류밀도와 부동태 전류밀도 값

이 침지 1일의 경우와 큰 차이를 보이지 않고 있으므로 다른 종류의 시험편에 비해서 침지 5일후에는 오히려 내식성이 우수한 것으로 나타나고 있음을 알 수 있다.

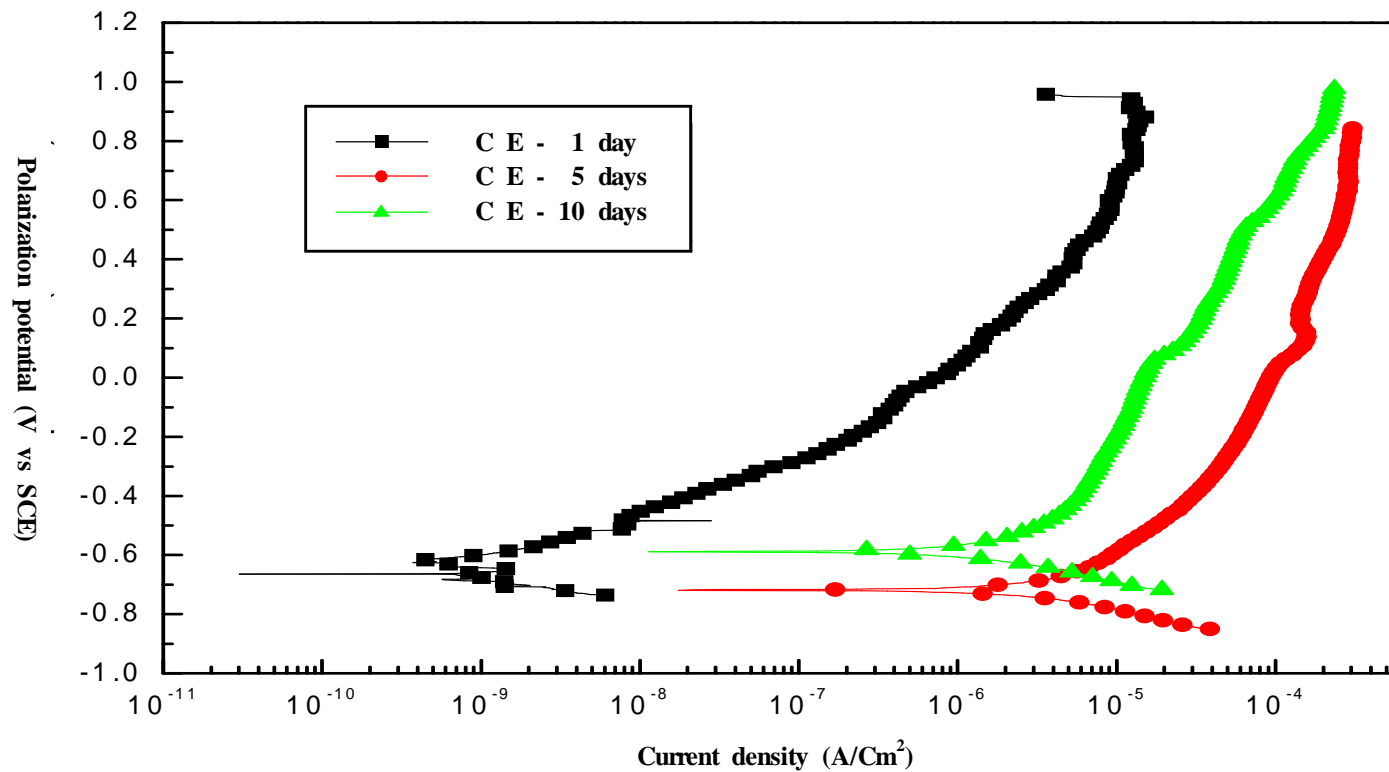


Fig. 3.5 Variation of polarization curves of CE with immersion days

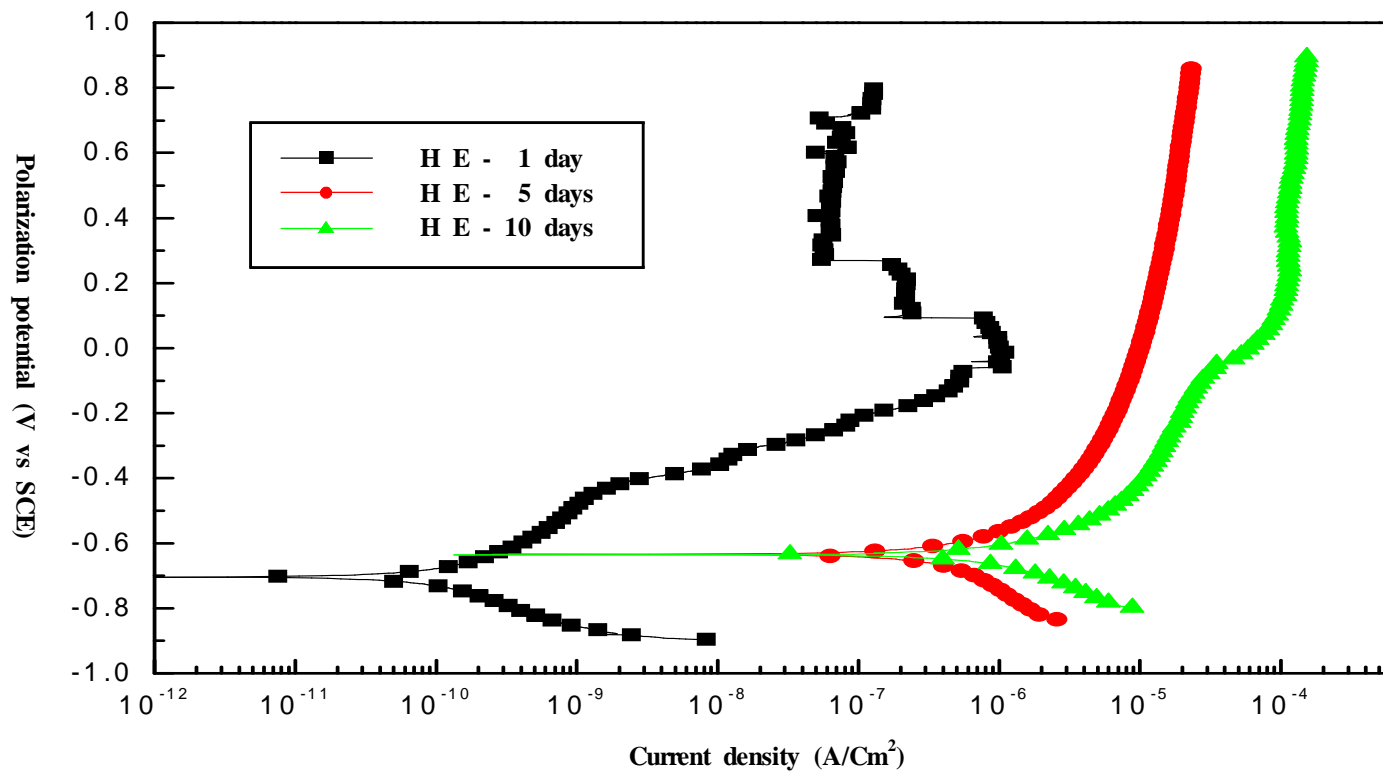


Fig. 3.6 Variation of polarization curves of HE with immersion days

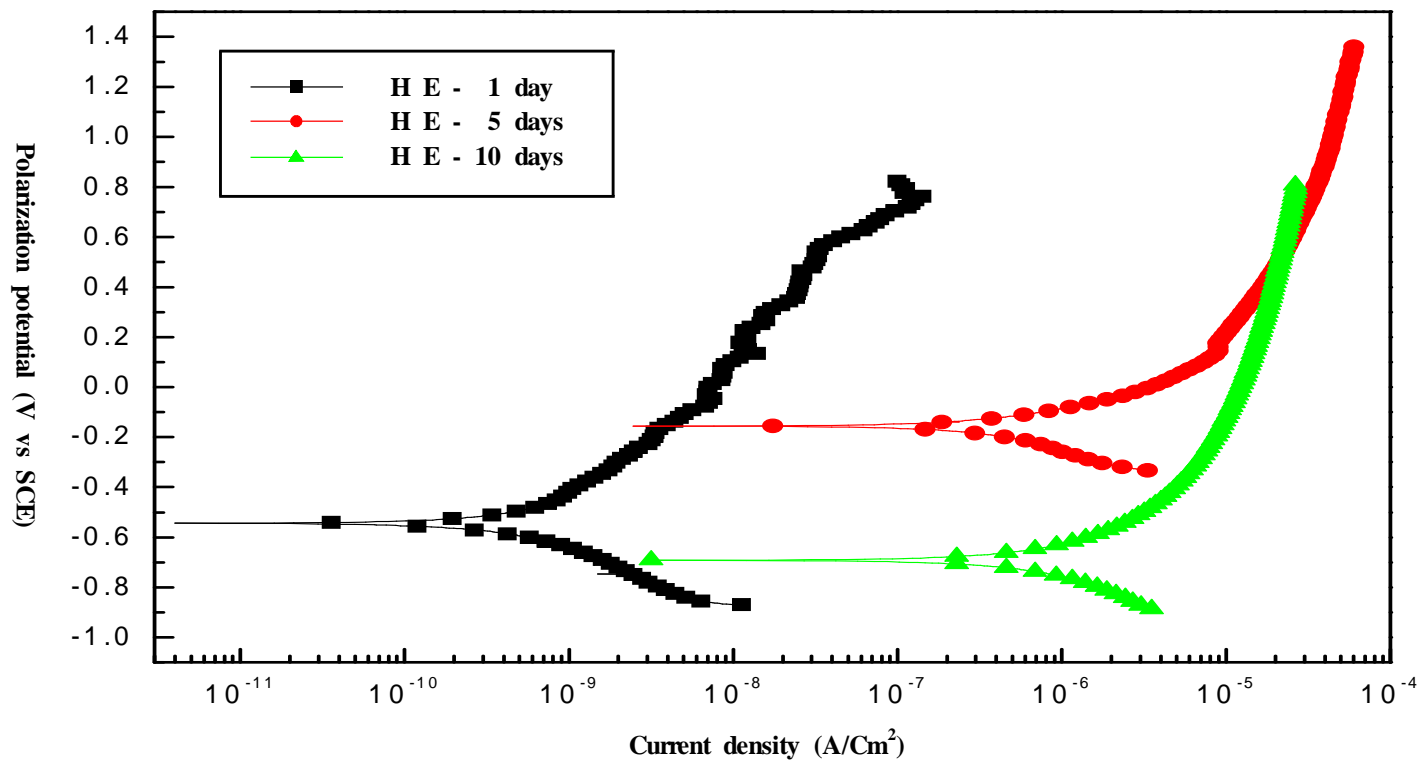


Fig. 3.7 Variation of polarization curves of PE with immersion days

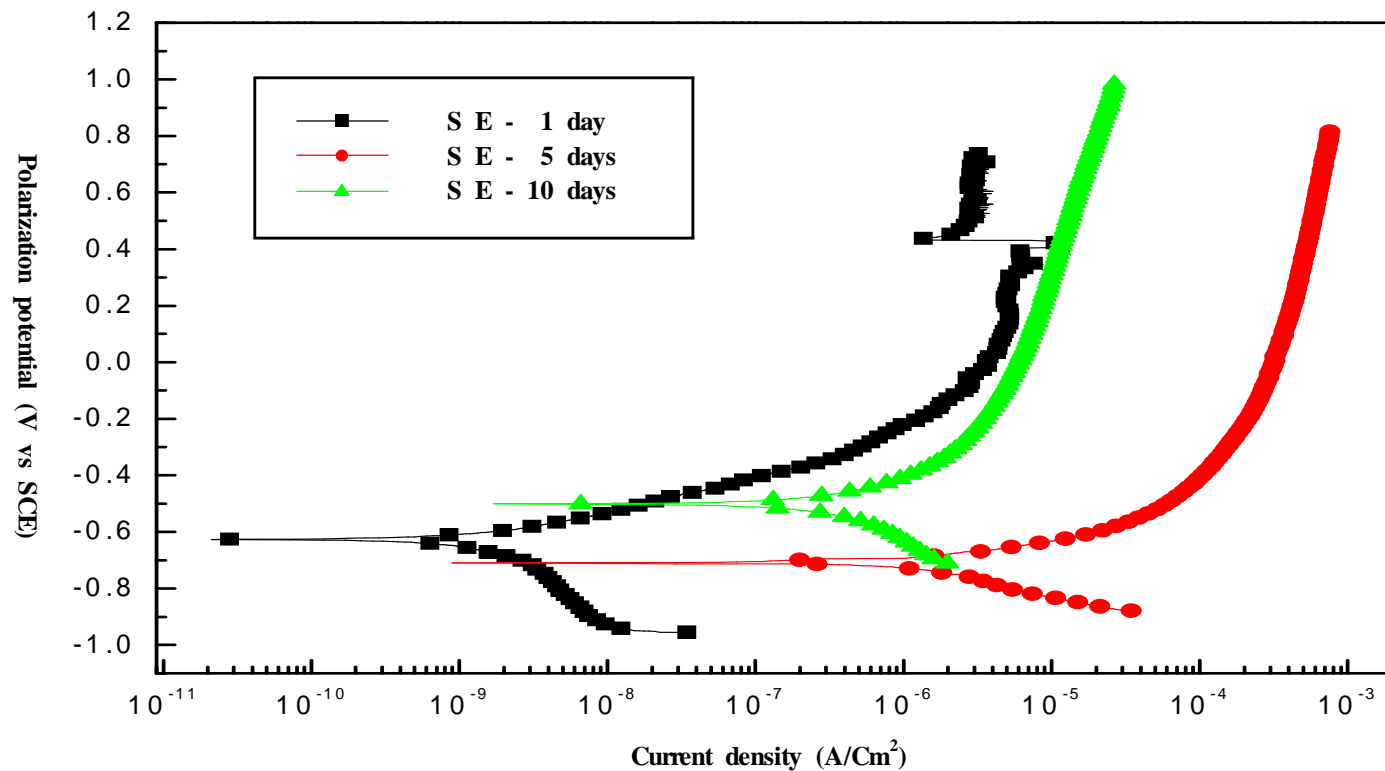


Fig. 3.8 Variation of polarization curves of SE with immersion days

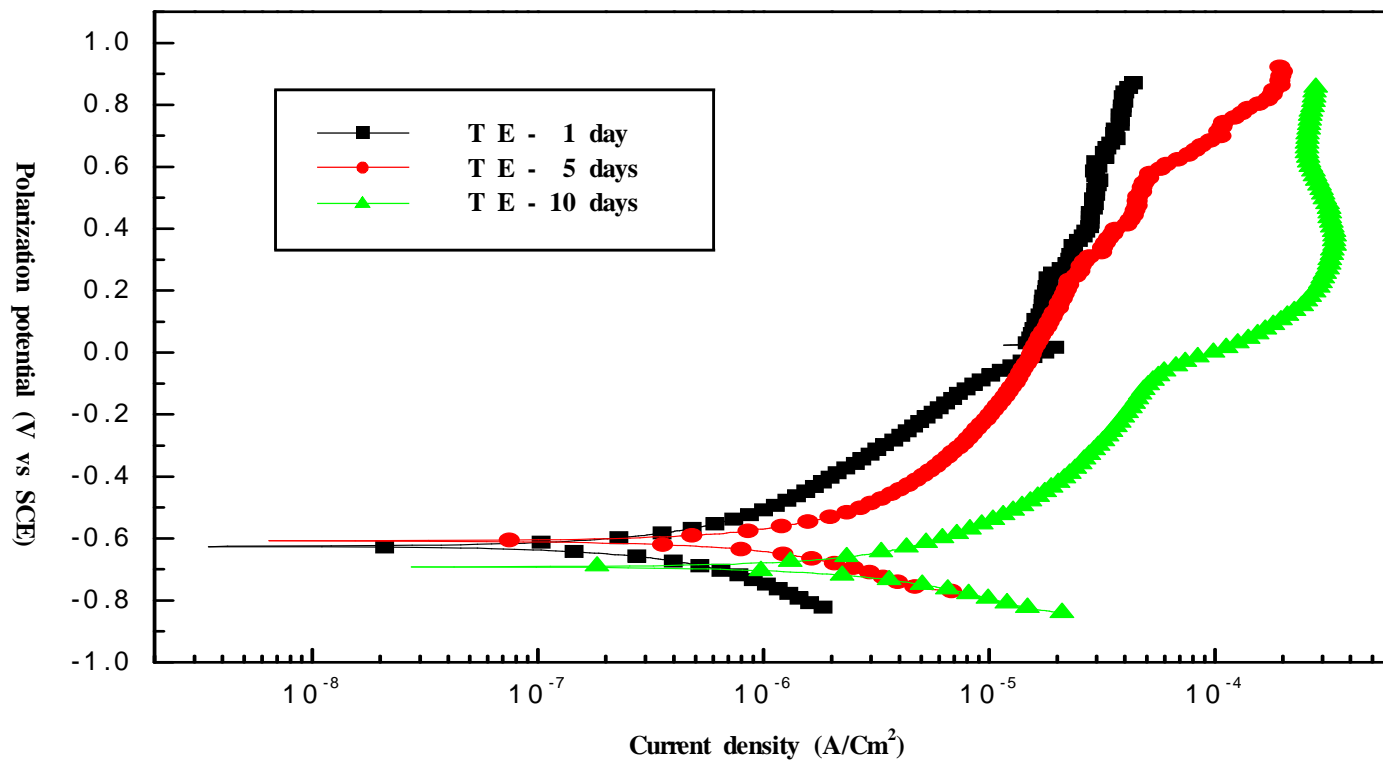


Fig. 3.9 Variation of polarization curves of TE with immersion days

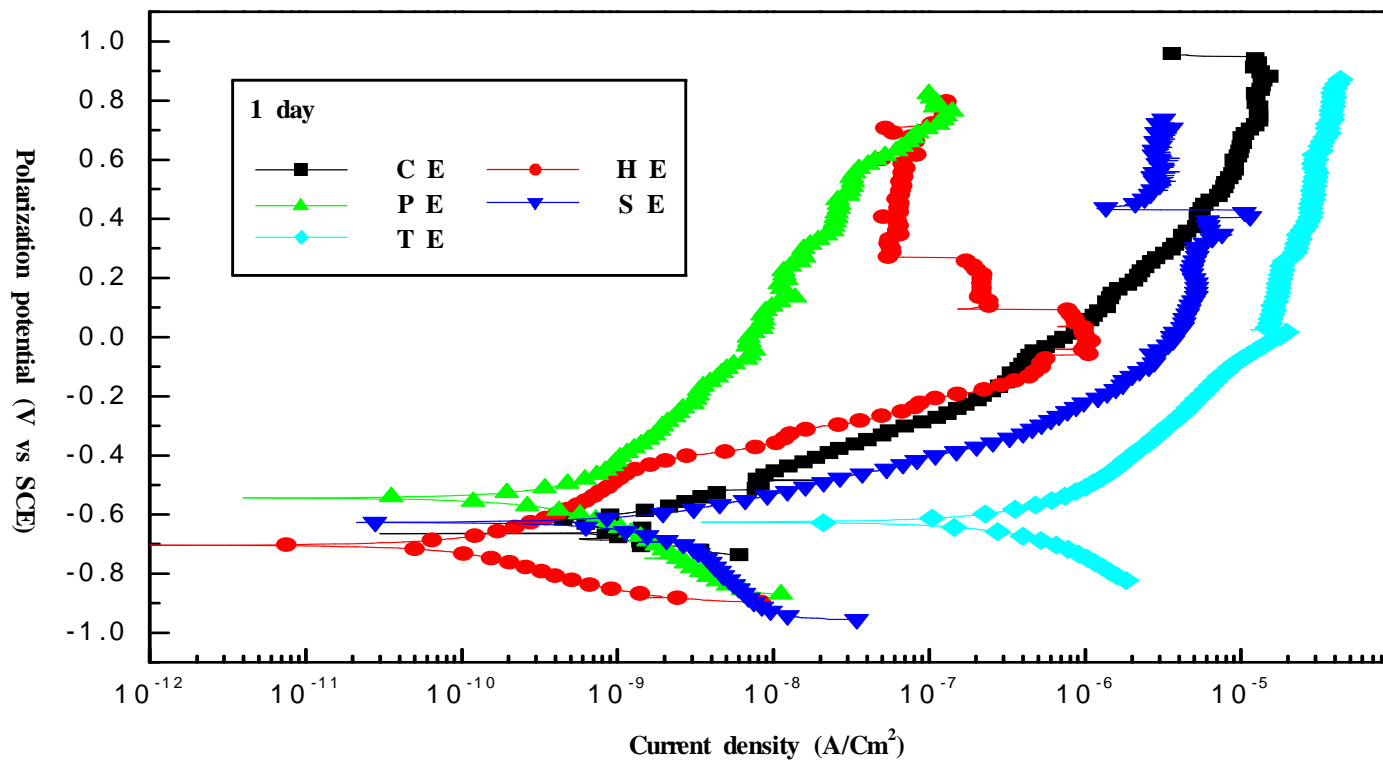


Fig. 3.10 Variation of polarization curves for 5 kinds of test specimens after immersion 1 day



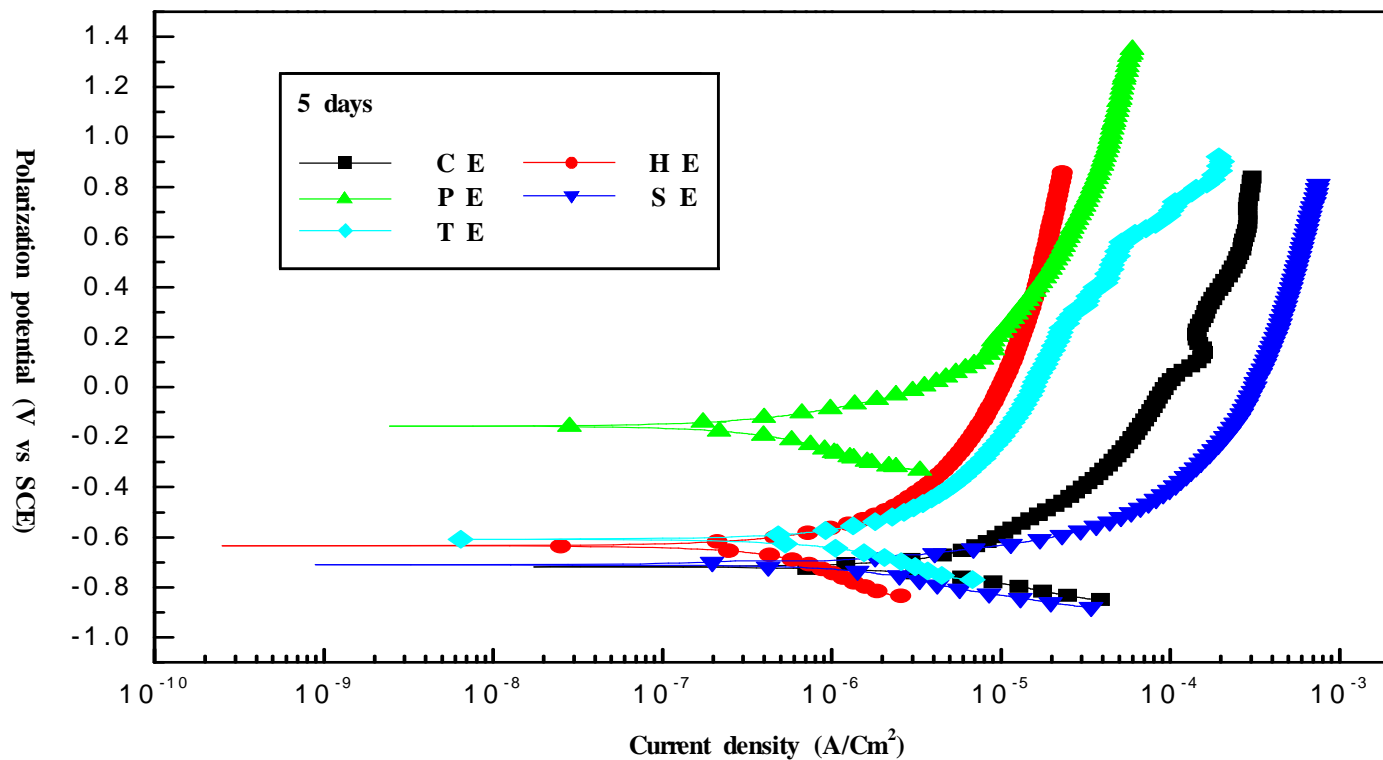


Fig. 3.11 Variation of polarization curves for 5 kinds of test specimens after immersion 5 days

Fig. 3.12는 침지 10일후의 분극곡선을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 솔벤트 에폭시(SE)가 가장 부식 전류밀도와 부동태 전류밀도가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 콜타르 에폭시(TE)가 가장 큰 전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3.13은 세라믹 에폭시로 코팅한 시험편의 사이클릭 볼타모그램 선도이다. (delay time: 1000s, scan speed: 30mV/s) 첫 번째 사이클로부터 사이클 횟수가 증가할수록 선도의 모양이 우측으로 기울고 있음을 알 수 있다. 이것은 사이클 횟수가 증가할수록 분극저항이 감소하여 도막 내부의 경계면에서 철의 용해가 용이하여지고 있음을 짐작 할 수 있다.

그리고 Fig. 3.14는 하이솔리드 에폭시(HE)로 도장된 시험편에 대한 천연 해수용액에서의 사이클릭 볼타모그램 선도의 변화이다. 하이솔리드 에폭시(HE)의 경우는 사이클 횟수가 증가할수록 세라믹 에폭시(CE)와는 반대로 좌측으로 선도가 이동하고 있음을 알 수 있다. 이것은 사이클 횟수가 증가할수록 도막과 철 계면 사이에 산화막 등의 형성에 의해서 오히려 분극 저항이 증대하였음을 알 수 있다.

Fig. 3.3 및 Fig. 3.4의 부동태 전류밀도와 확산한계 전류밀도의 실험결과에서는 하이솔리드 에폭시(HE)와 세라믹 에폭시(CE)의 뚜렷한 내식성 평가를 하기 어려웠으나 Fig. 3.13 및 Fig. 3.14의 사이클릭 볼타모그램의 측정결과에서 하이솔리드 에폭시(HE)가 세라믹 에폭시(CE)보다 내식성이 양호하다는 사실을 확실히 알 수 있다고 사료된다. 그러나 임피던스의 측정결과와 일치성 여부에 대해서는 차후의 비교 고찰이 필요하다고 사료된다.

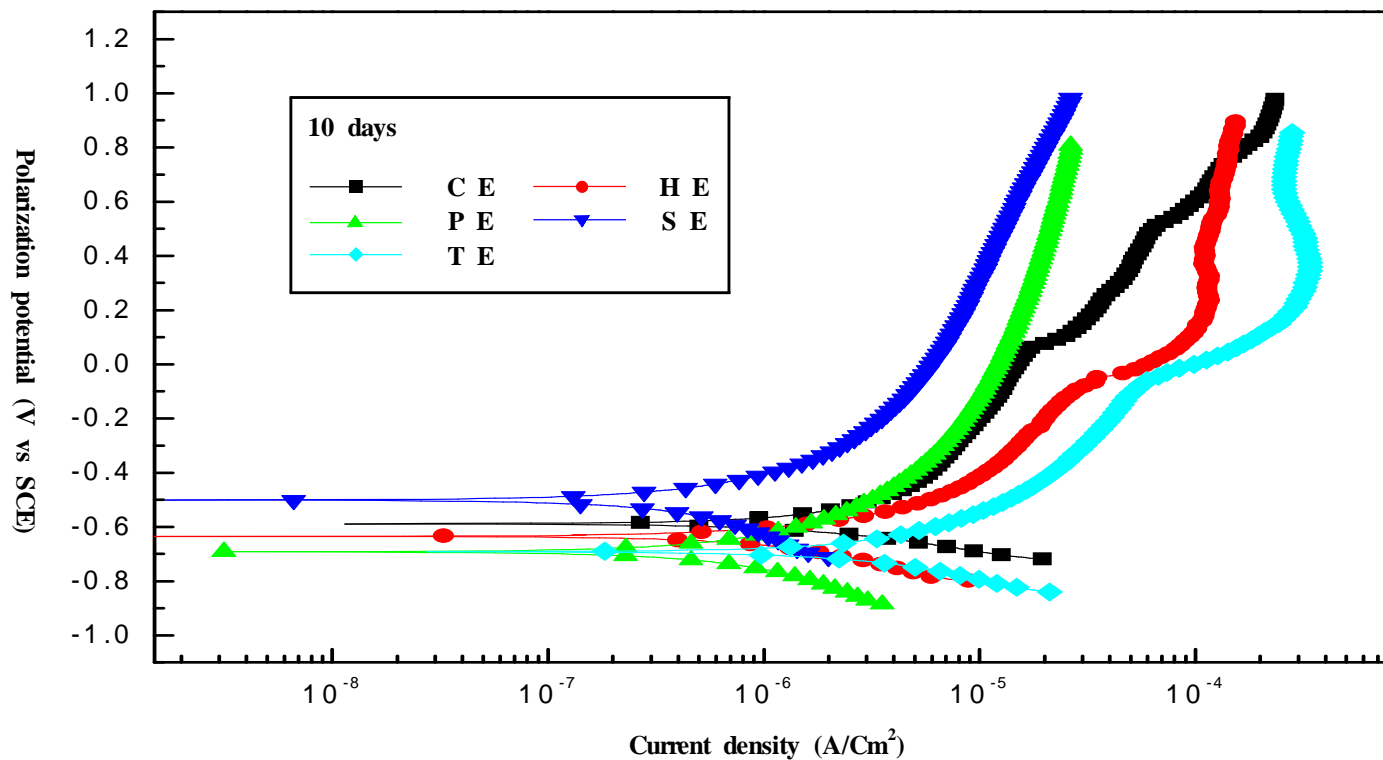


Fig. 3.12 Variation of polarization curves for 5 kinds of test specimens after immersion 10 days

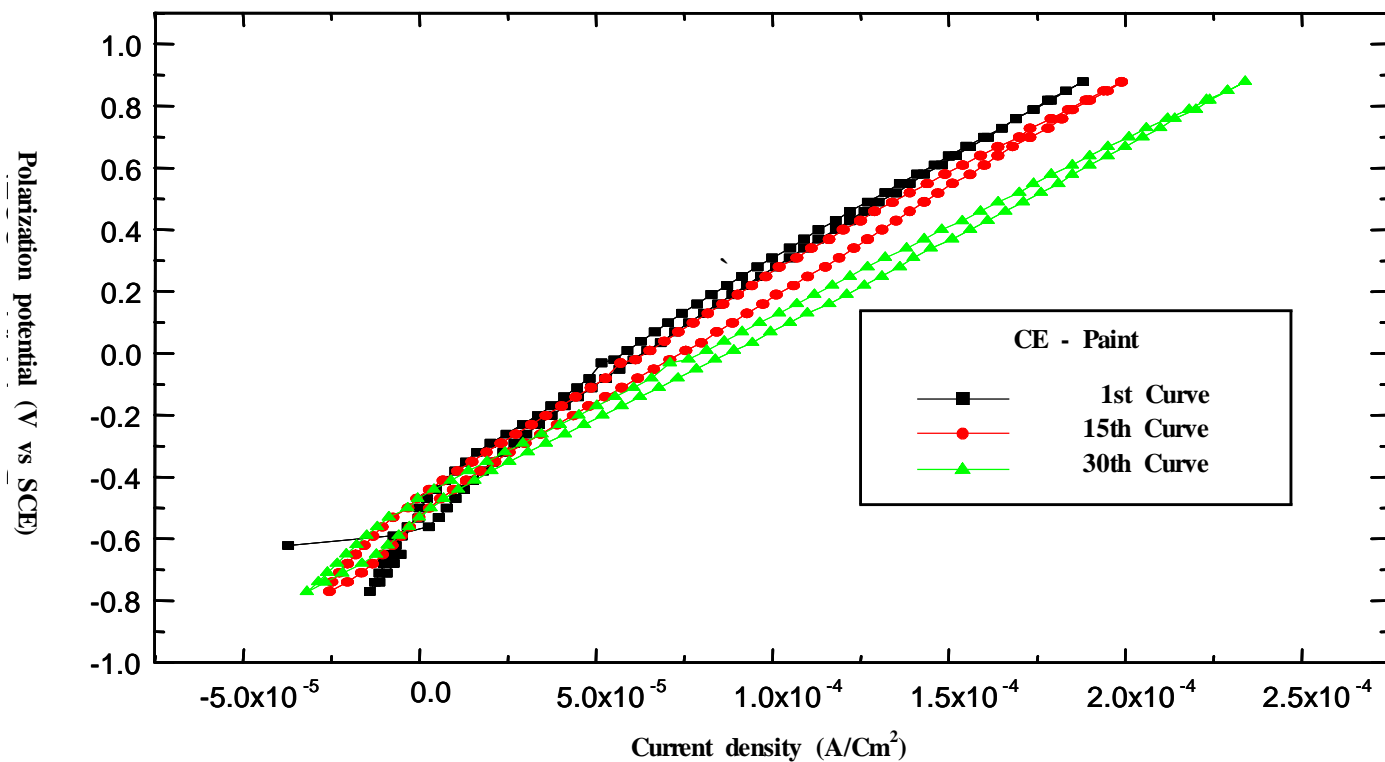


Fig. 3.13 Cyclic voltammogram for ceramic epoxy coating specimen in natural sea water solution

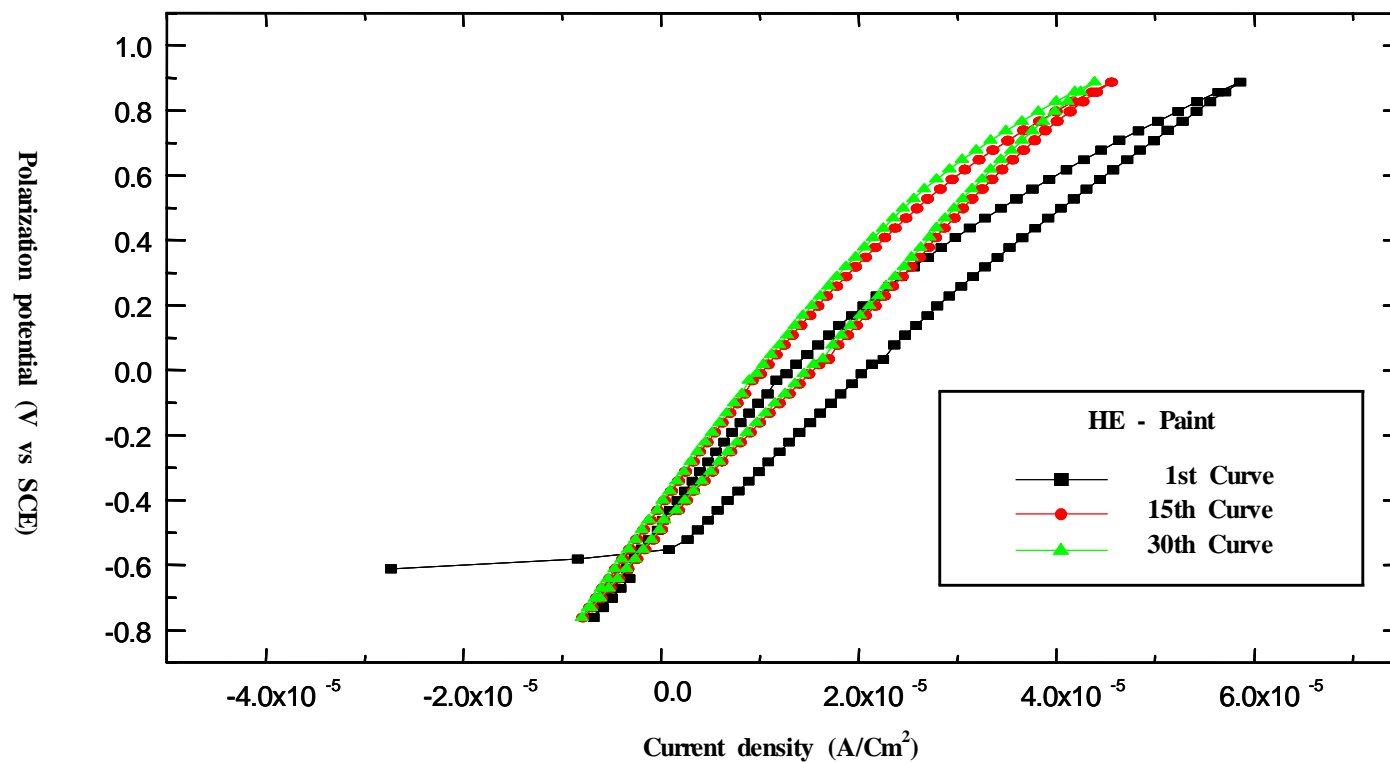


Fig. 3.14 Variation of cyclic voltammogram for high solid epoxy coating specimen in natural sea water solution

Fig. 3.15는 5종류의 도장 시험편에 대한 천연 해수용액에서의 첫 번째의 사이클릭 볼타모그램 선도를 나타내고 있다. (HE)의 경우가 가장 높은 분극저항을 나타내고 있으며, 콜타르 에폭시(TE)가 우측으로 가장 기울어진 모양 즉, 분극저항 값이 가장 적은 것을 알 수 있다. 그리고 사이클 횟수가 15번째, 30번째인 Fig. 3.16, Fig. 3.17의 경우에도 같은 양상을 보여주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.3, Fig. 3.4의 결과에서는 콜타르 에폭시(TE)가 솔벤트 프리 에폭시(SE)에 비해서 비교적 내식성이 좋은 것으로 나타났으나, Fig. 3.15, 3.16, 3.17의 사이클릭 볼타모그램 선도에서는 반대로 콜타르 에폭시(TE)가 오히려 세라믹 에폭시(SE)보다도 내식성이 가장 좋지 않은 특성을 나타내었다.

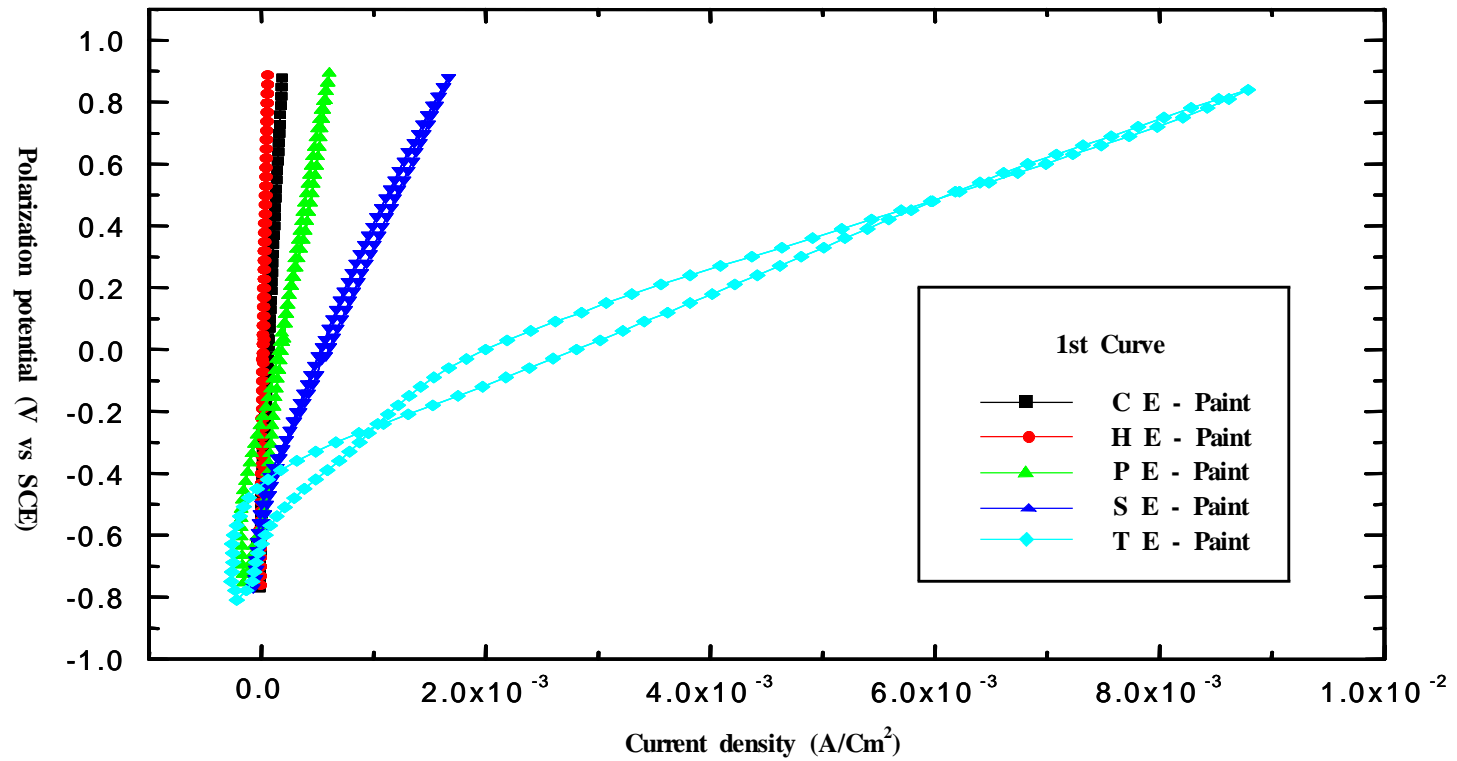


Fig. 3.15 Comparison of cyclic voltammogram (1st curve) for various coated specimens in natural sea water solution

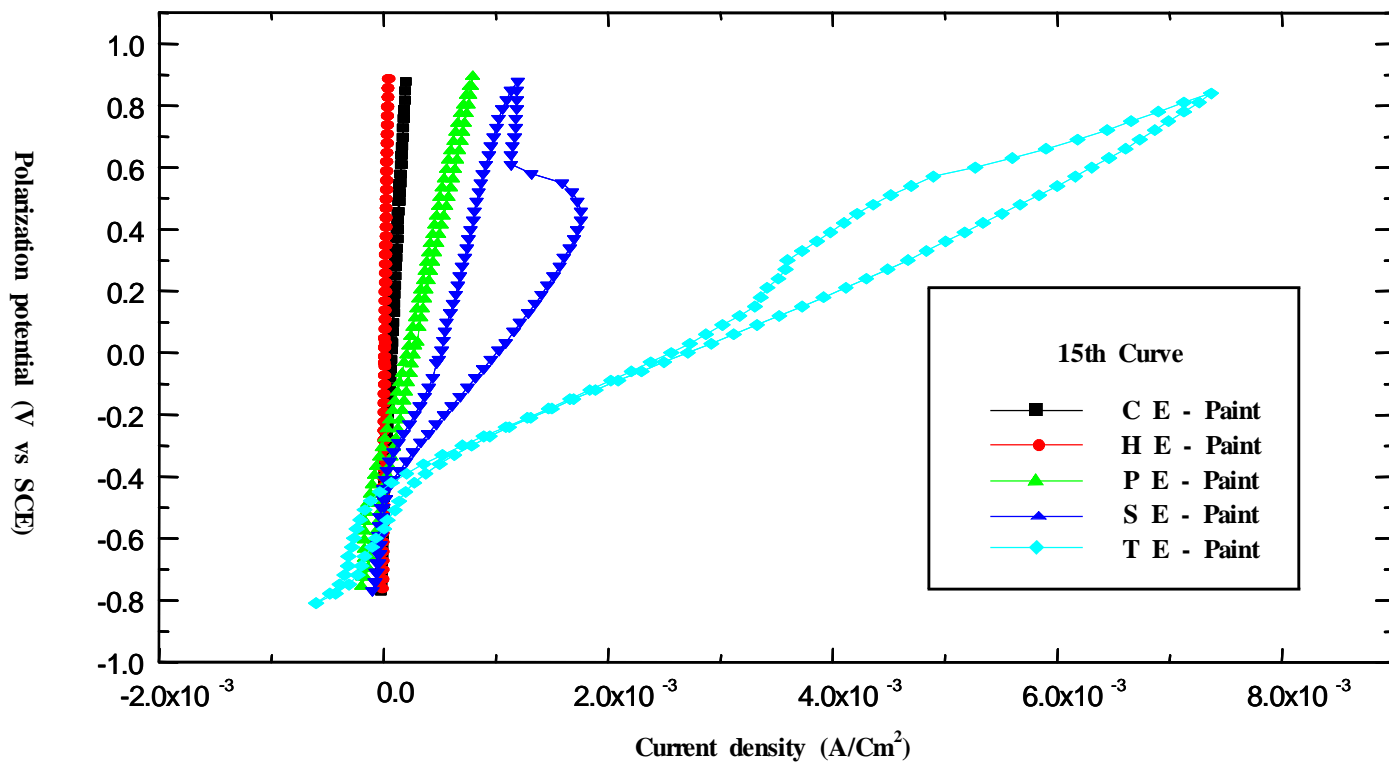


Fig. 3.16 Variation of cyclic voltammogram (15th curve) for various coated specimens in natural sea water solution



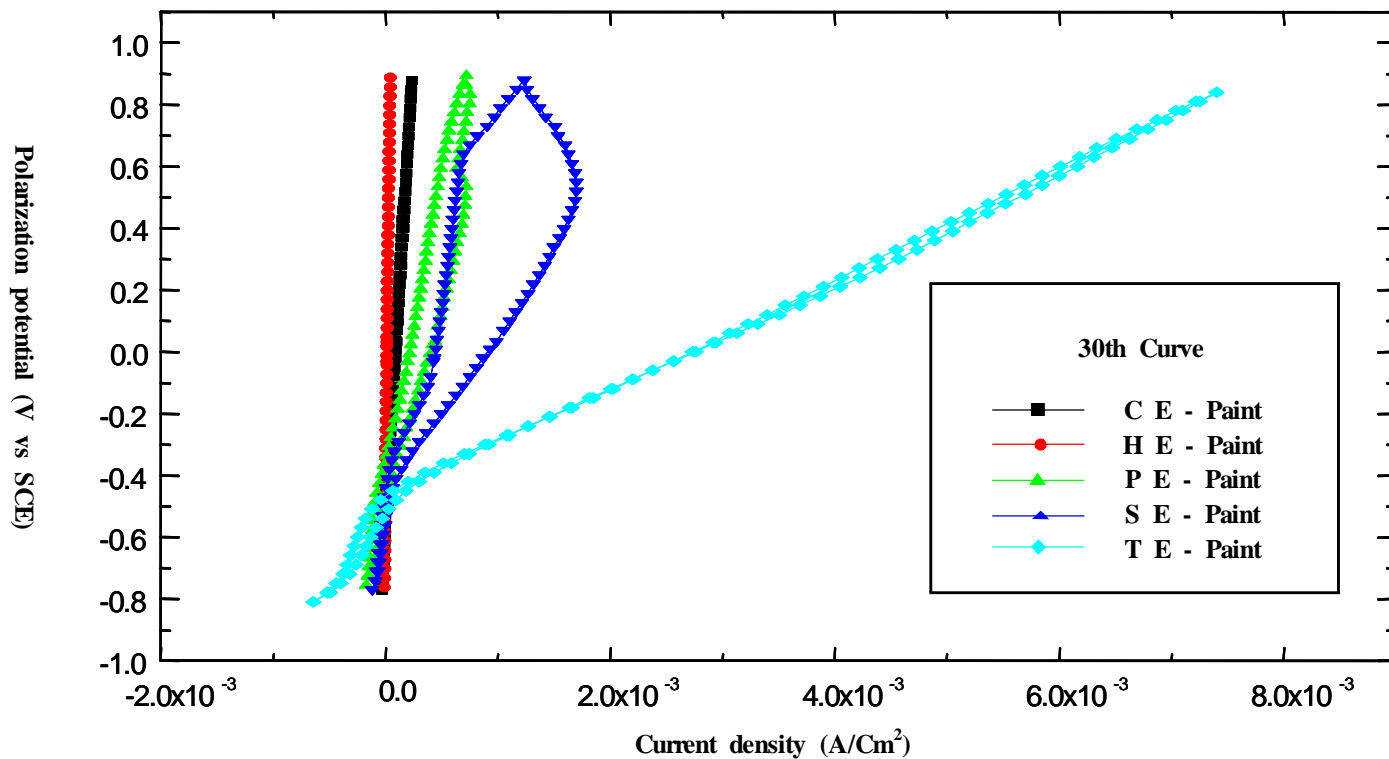


Fig. 3.17 Variation of cyclic voltammogram (30th curve) for various coated specimens in natural sea water solution

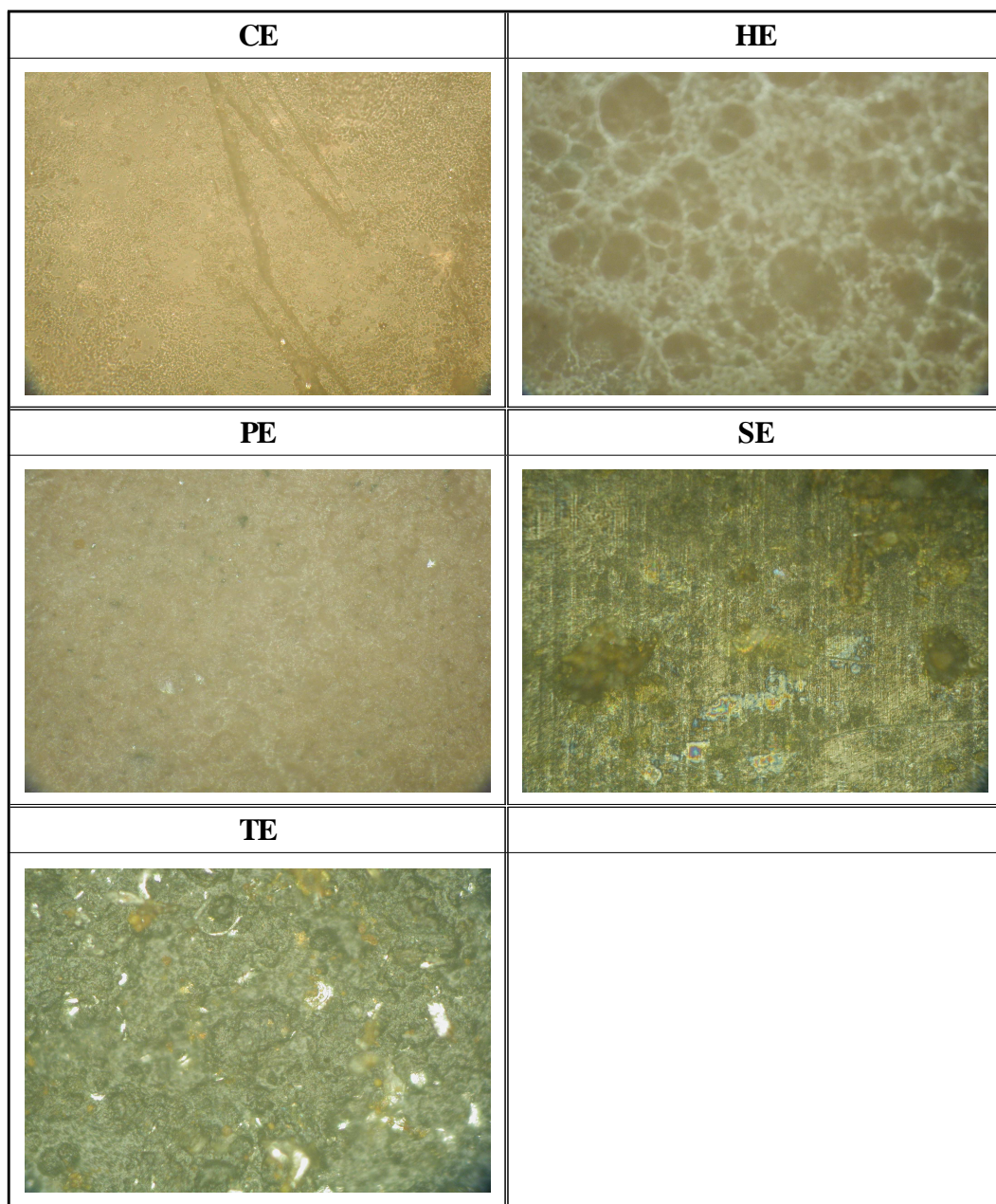
Table. 3.2는 분극 곡선 상에서 구한 부식 전류밀도, 부동태 전류밀도, 그리고 AC 임피던스법에 의해서 구한 부식 전류밀도, 임피던스 및 사이클릭 볼타모그램상의 양극분극 전위{0.2V(SCE)}에서의 양극 전류밀도 등을 구하여 정리한 것이다.

**Table 3.2 The data of corrosion properties obtained from polarization curves, AC impedance and cyclic voltammogram.**

	$i_{\text{corr}}$ by Tafel Fit method( $\mu\text{A}$ )	$i_p$ (Passivity current density, $\mu\text{A}$ )	Anodic current density at 0.2V of cyclic voltammogram, $i_a(\mu\text{A})$	$R_p$ is at 10mHz ( $\text{k}\Omega$ )	$i_{\text{corr}}$ by Impedance method ( $\mu\text{A}$ )
<b>CE</b>	2.41	50	92	40.32	0.32
<b>HE</b>	1.82	35	23	76.93	0.17
<b>PE</b>	9.46	310	293	21.55	0.59
<b>SE</b>	6.3	1900	774	11.46	1.12
<b>TE</b>	3.51	770	3560	8.183	1.56

Tafel 외삽법에서 구한 부식 전류밀도는 하이솔리드 에폭시(HE)가 가장 적고 페놀 에폭시(PE)가 가장 큰 값을 나타내었으며, 양극, 음극 분극 곡선상의 부동태 전류밀도( $i_p$ )와 확산한계 전류밀도( $i_l$ ) 및 사이클릭 볼타모그램의 결과와 일치하지 않음을 알 수 있다. 그리고 부동태 전류밀도( $i_p$ )값은 Tafel 외삽법에서 구한 부식 전류밀도와 일치하지 않지만 사이클릭 볼타모그램에서 구한 양극 전류밀도 값과 AC 임피던스법에 의해서 구한 임피던스, 부식 전류밀도와는 솔벤트 프리 에폭시(SE)와 콜타르 에폭시(TE)를 제외하고 일치하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 사이클릭 볼타모그램 상에서 0.2V의 분극전위에 대한 양극 전류밀도는 AC 임피던스법에 의해서 구한 임피던스 값 그리고 부식 전류밀도 값의 순위와 잘 일치 하고 있음을 알 수 있었다.

Photo. 3.1는 양극분극 곡선을 측정한 후의 각 시험편에 대한 표면상태의 모습을 200배로 확대한 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 표면상태의 뚜렷한 상이성을 관찰할 수는 없었으나, 콜타르 에폭시(TE)의 경우 표면에 흰 반점 모양의 백화 현상이 보였는데 이는 타르 유출(tar bleeding)에 의한 것으로 보이며, 세라믹 에폭시(CE)의 표면에는 미세한 헤어크랙 양상이 관찰되었다. 그리고 하이솔리드 에폭시(HE)의 경우에는 표면에 둥근 모양이 형성되어 있음을 알 수 있었다.



50 $\mu$ m

\* CE : Ceramic Epoxy, HE : High solid Epoxy, PE : phenol epoxy,  
SE : Solvent free Epoxy, TE : Coal tar Epoxy, Fe : Base steel

**Photo. 3.1 Photographs of surface condition for various coated specimens.**

### 3.1.4. 결과 요약

지금까지의 실험 결과로 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

- 1) 부식 전위가 귀한 값을 나타낼수록 내식성이 우수한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.
- 2) 양극 및 음극 분극곡선에서 부동태 전류밀도와 확산한계 전류밀도와는 서로 상관관계가 있음을 알 수 있었다.
- 3) 침지시간에 따른 분극곡선의 변화에서 구한 내식성 평가는 일치하지 않았음을 알 수 있었다.
- 4) 본 실험에서 서로 일치하는 내식성 평가의 결과는 AC 임피던스와 사이클릭 볼타모그램 이었다.
- 5) 본 실험의 결과 내식성이 가장 양호한 도막은 하이솔리드 에폭시(HE)와 세라믹 에폭시(CE)였으며 솔벤트 프리 에폭시(SE)와 콜타르 에폭시(TE)가 비교적 내식성이 떨어지고 있음을 알 수 있었다.

## 3.2 50 $\mu$ m 도막 두께의 중방식 도장의 전기화학적 내식성 평가

### 3.2.1 연구 배경 및 목적

최근 산업 사회의 급격한 발전과 함께 육·해상의 각종 강구조물들은 가혹한 부식 환경에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 또한 이들 구조물들은 부식을 막기 위해서 적절한 방법으로 방식되고 있다. 예를 들면 육·해상의 강교, 부두 크레인 등의 구조물 등은 도장에 의해 방식되고 있으며 부두의 수중 강파일 등은 전기방식법으로 방식되고 있다<sup>1~5)</sup>. 그리고 일본의 한 보고서에 의하면 각종 강구조물의 방식 대책비중 표면 도장에 의한 경비가 전체 방식 경비 중 약 63%를 차지하는 것으로 보고되고 있다<sup>6)</sup>. 우리나라의 경우에도 일본과 비슷한 지리적, 환경적 여건을 감안할 때 표면 도장에 의한 방식 대책비가 큰 비중을 차지하리라 사료된다.

이처럼 표면 도장에 의한 강 구조물의 방식 범위가 넓은 것은 사실이나, 최적의 경제적인 표면 도장을 위해서 해결해야 될 과제도 많은 것으로 사료된다. 예를 들면 내구성 및 내식성이 우수한 도료의 개발, 도장 열화<sup>7~17)</sup>와 결함<sup>18~21)</sup>을 최대한 억제하기 위한 대책법, 혹은 도료의 정확하고도 신속한 성능 평가법의 제시등도 중요하다고 사료된다<sup>7~21)</sup>.

3.1장에서는 25 $\mu$ m 건조도막 두께의 에폭시계 방식도료 5종류를 해수 용액에서의 내식성을 전기화학적 방법으로 평가 하여 보았다. 각종 도료에 대해 경제적인 이면서도 정확한 내식성 평가 방법은 무엇이며 또한 이들 도료 중 어떤 종류의 도료가 가장 내식성이 양호한지에 대해서도 비교 고찰하였다.

그러나 도료의 내구년수는 도막의 두께 또는 도막내의 확산계수에 의해서 영향을 받는다. 따라서 도장 및 라이닝 등에 의한 장기 내구성을 요구할 경우 그라스 플레이크(glass flake)를 첨가하기도 한다. 그리고 전술한 도막내의 부식성 물질의 확산계수에 따른 수명(Life time)은 식 3.1과 같다.

$$L(life) = \frac{l_2}{6D} + \tau \quad (3.1)$$

$l_2$  : 도막두께 (cm)  
 $D$  : 확산계수 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ )  
 $\tau$  : 접착력 기타의 요인

여기서  $D$ 는 도막 또는 라이닝층 안에서 부식성 물질(수분, 산소, 기타)의 확산계수이고 통상, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지 등에서는  $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 이 된다고 알려져 있다. 식에서 보는 바와 같이 내구년수에 있어서도 확산계수 뿐만 아니라 도막 두께가 비례관계로 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 3.1절에서 실험한 확산계수가 동일한 동종의 도료로서 건조도막 두께를  $50\mu\text{m}$ 로 하여 내식성 평가를 실시하고,  $25\mu\text{m}$  도막 두께의 경우와 어떤 상관관계가 있는 것인지를 비교 고찰하여 보았다.

### 3.2.2. 실험 방법

#### 1) 시험편 제작

규격  $30\text{cm} \times 20\text{cm} \times 0.3\text{cm}$ 의 시험편의 표면에 잔류해 있는 유분 및 그리스분과 오염 물질을 수세척하여 제거한 후 연마제 블라스트 세척법으로 Sa 3 (백색 금속면) 되도록 까지 표면의 산화 피막을 제거하였다.

평균 조도를  $12.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$  이내가 되도록 하였으며, 노즐 분사압 125 기압의 에어리스 스프레이로, 기온  $21^\circ\text{C}$ , 상대습도 65~70% 조건에서 도장하였다.

이 때의 건조도막 두께는  $50\mu\text{m}$ 로 하였다. 그리고, 도장에 사용된 도료는 앞서 시험한 건조도막 두께  $25\mu\text{m}$ 의 5종류 모두 동일 제품으로 하였다.

즉, 콜타르 에폭시(TE), 하이솔리드 에폭시(HE), 페놀 에폭시(PE), 솔벤트 프리 에폭시(SE) 및 세라믹 에폭시(CE)이었다. 각 도료의 화학적 구성성분은 Table 3.3과 같다.

**Table 3.3 Chemical compositions of heavy anticorrosive paints (wt%).**

Type	Tar epoxy (TE)	High solid epoxy (HE)	Phenol epoxy (PE)	Ceramic epoxy (CE)	Solvent free epoxy (SE)
Epoxy resin solid	13.6	26	23	polymer 55.7	38
Coal tar	34.5	-	-	-	-
Polyamide resin	6.6	-	-	-	-
Amine adduct	-	-	3.8	-	-
Polyamide adduct	-	10	-	-	-
Aromatic amine adduct	-	-	-	-	13.75
Non-reactive diluent	-	-	-	-	8.75
Additive's solid	1.3	2.0	0.6	-	1.25
Pigments	31.2	50	52.6	44.3	38.25
Volatile matter	22.8	12	20	-	0
Total	100	100	100	100	100

## 2) 실험 측정 방법

5종류의 시험편을 3cm×2cm의 크기로 절단한 후 가장자리 중앙부에 구멍을 뚫어 동선을 연결한 후 표면적 1cm<sup>2</sup>를 제외한 나머지 부분은 에폭시로 절연시켰다. 그리고 각각의 시험편을 해수용액에 침지하였으나, 건조도막이 두껍기 때문에 침지 3일 후부터 부식전위의 측정이 가능하였다. 그리고 침지시간에 따르는 경시적 부식 전위의 변화, 양극 및 음극 분극 곡선, 사이클릭 볼타모그램 및 AC 임피던스 법에 의한 임피던스 측정과 표면의 사진 등으로 고찰하였다.

### 3.2.3 실험 결과 및 고찰

Fig. 3.18은 5종류의 시험편에 대해서 침지시간 변화에 따른 부식 전위의 변화를 보여주고 있다. 이 결과에 의하면 하이솔리드 에폭시 시험편(HE)이 가장 귀한 전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 세라믹 에폭시(CE)가 다음으로 귀한 전위 값을 나타내고 있으며 솔벤트 프리 에폭시(SE)가 도료 중 가장 비싼 전위 값을 나타내었다. 일반적으로 철 시험편의 경우 해수용액에서 부식 전위가 귀한 값을 나타낼수록 내식성이 양호한 것으로 긍정적인 평가를 하는 경우가 많다.



Fig. 3.18의 부식전위의 변화에서 하이솔리드 에폭시가 도료 중에서 내식성이 가장 양호한 것으로 사료되나 나중에 구체적인 정량적 평가가 필요하다고 사료된다. 그리고 25 $\mu\text{m}$ 의 도막두께에서도 하이솔리드 에폭시가 부식전위가 가장 귀한 값을 나타내었으므로 도막의 두께에 상관없이 실험 결과는 일치하는 것으로 사료된다.

Fig. 3.19는 건조도막 두께가 50 $\mu\text{m}$ 의 경우 비유동 상태에서 양극 및 음극 분극곡선을 나타내고 있다. 즉, 외관상 하이솔리드 에폭시(HE)의 경우가 부식전류밀도가 가장 적은 값을 나타내고 있으며 솔벤트 프리 에폭시(SE)가 가장 부식전류밀도가 큰 값을 나타내고 있음을 짐작할 수 있다.

Fig. 3.20은 용액이 유동하고 있는 경우의 양극 및 음극 분극곡선을 나타낸다. 여기서는 솔벤트 프리 에폭시(SE)가 부식 전류밀도가 가장 적으며 세라믹 에폭시(CE)가 가장 큰 부식 전류밀도를 나타내고 있다. 한편, 하이솔리드 에폭시(HE)의 경우는 비유동에 비해서 유동함에 따라 부식 전류밀도가 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 다른 방식도료의 경우 모두 유동함에 따라 부식 전류밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 시험편의 표면적 1 $\text{cm}^2$ 을 남기고 나머지는 에폭시 수지로 절연시킴에 따라 에폭시 수지와 방식 시험편의 계면 사이에 틈부식이 발생하기 쉽다. 따라서 하이솔리드 에폭시(HE)를 제외한 다른 시험편의 경우 틈부식이 발생하였고 용액이 유동함에 따라 산소의 공급이 용이하여 틈부식을 억제하게 되어 용액이 유동함에 따라 오히려 부식 전류밀도가 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 3.21은 비유동 상태에서 각종 시험편의 첫번째 사이클릭 볼타모그램 선도를 보여주고 있다. 이 측정 결과에 의하면, 하이솔리드 에폭시(HE)의 경우가 가장 큰 분극저항을 나타내고 있으며, 콜타르 에폭시(TE)가 가장 분극저항이 적은 값을 나타내고 있다.

Fig. 3.22는 유동상태에서의 사이클릭 볼타모그램 선도변화를 보여주고 있으며 비유동 상태와 같은 실험결과를 나타내고 있었으며, 이와 같은 실험 결과는 건조도막 두께  $25\mu\text{m}$ 와 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3.23은 유동상태에서 30번째 사이클의 선도변화를 보여주고 있다. 이 결과에 의하면, 유동상태에서도 첫번째와 30번째 모두 하이솔리드 에폭시(HE)가 가장 큰 분극저항을 나타내고 있으며 콜타르 에폭시(TE)가 가장 적은 분극저항 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3.24는 페놀 에폭시 시험편의 사이클 횟수 변화에 따른 사이클릭선도변화를 보여 주고 있다. 건조도막 두께  $25\mu\text{m}$  시험편과 마찬가지로 사이클 횟수가 증가 할수록 선도는 오른쪽으로 기울고 있음을 알 수 있으며 이것은 사이클 횟수가 증가할수록 분극저항의 감소에 의해서 내식성이 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 3.25는 페놀 에폭시 시험편의 도막두께를  $25\mu\text{m}$ ,  $50\mu\text{m}$ 로 하였을 경우 30번째 사이클의 볼타모그램 선도변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 도막 두께가 두꺼울수록 임피던스 값이 크다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 3.26은 각종 시험편의 AC 임피던스를 측정한 결과이다. 즉, 10mHz에서 임피던스가 가장 큰 값을 나타내는 시험편은 하이솔리드 에폭시(HE)이며 가장 적은 값을 나타내는 것은 콜타르 에폭시(TE)이다. 이들의 실험 결과는 건조도막 두께  $25\mu\text{m}$ 의 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 단지, 건조도막 두께가  $50\mu\text{m}$ 일 경우에는 두께가  $25\mu\text{m}$ 에 비해서 임피던스 값이 시험편 모두가 큰 값을 나타내고 있음이 확인되었다. 이것은 도막의 두께가 두꺼울수록 저항분극의 증대에 의해서 임피던스 값이 증가하는 것으로 사료된다.

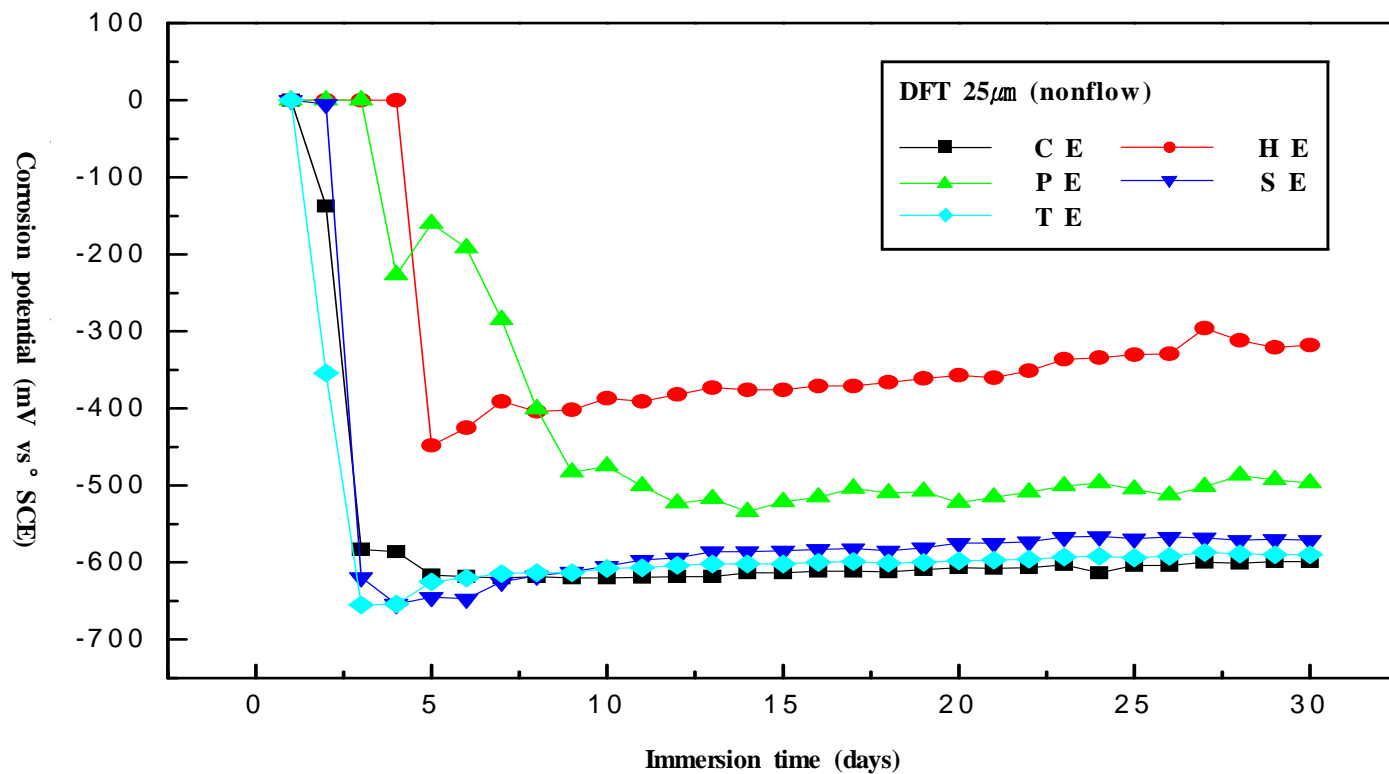


Fig. 3.18 Variation of corrosion potential with immersed time in natural sea water solution.

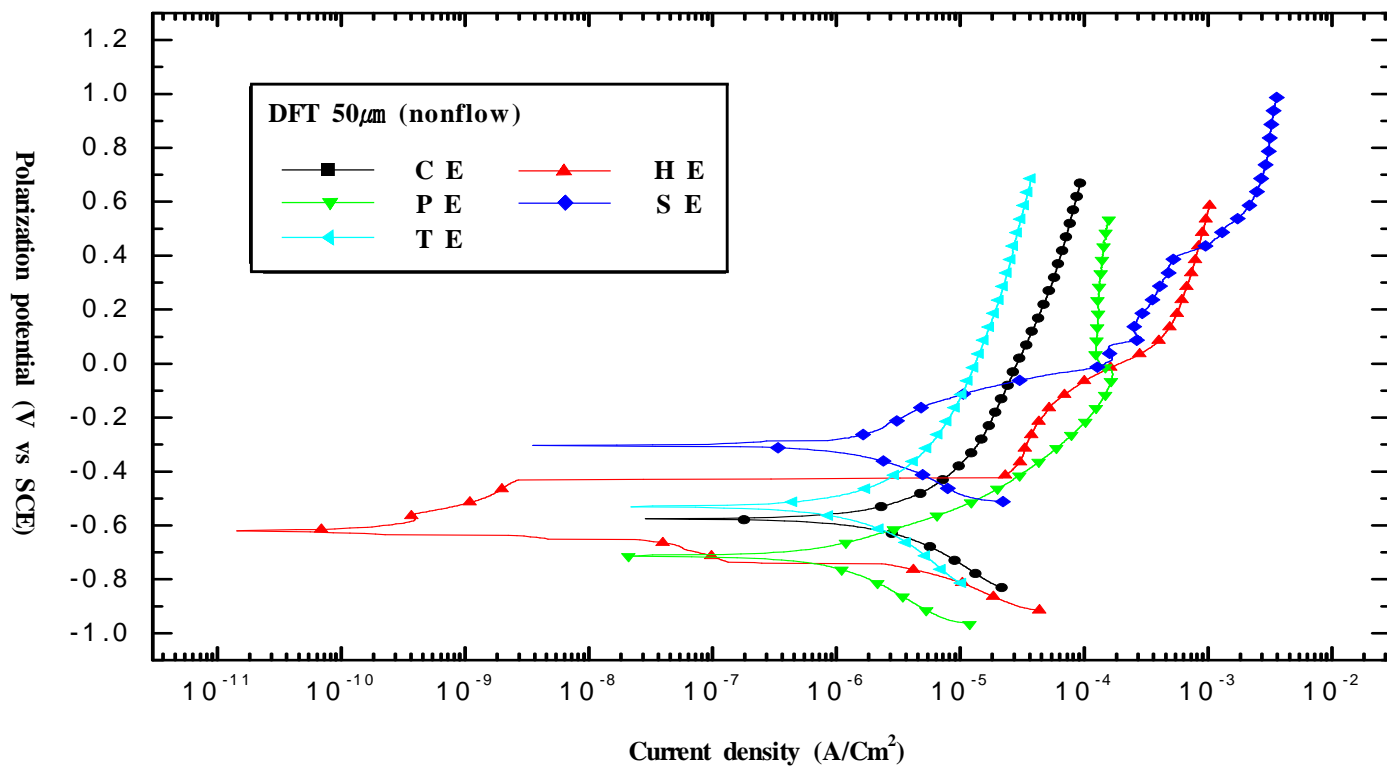


Fig. 3.19 Variation of anodic and cathodic polarization curves in natural sea water solution(nonflow)

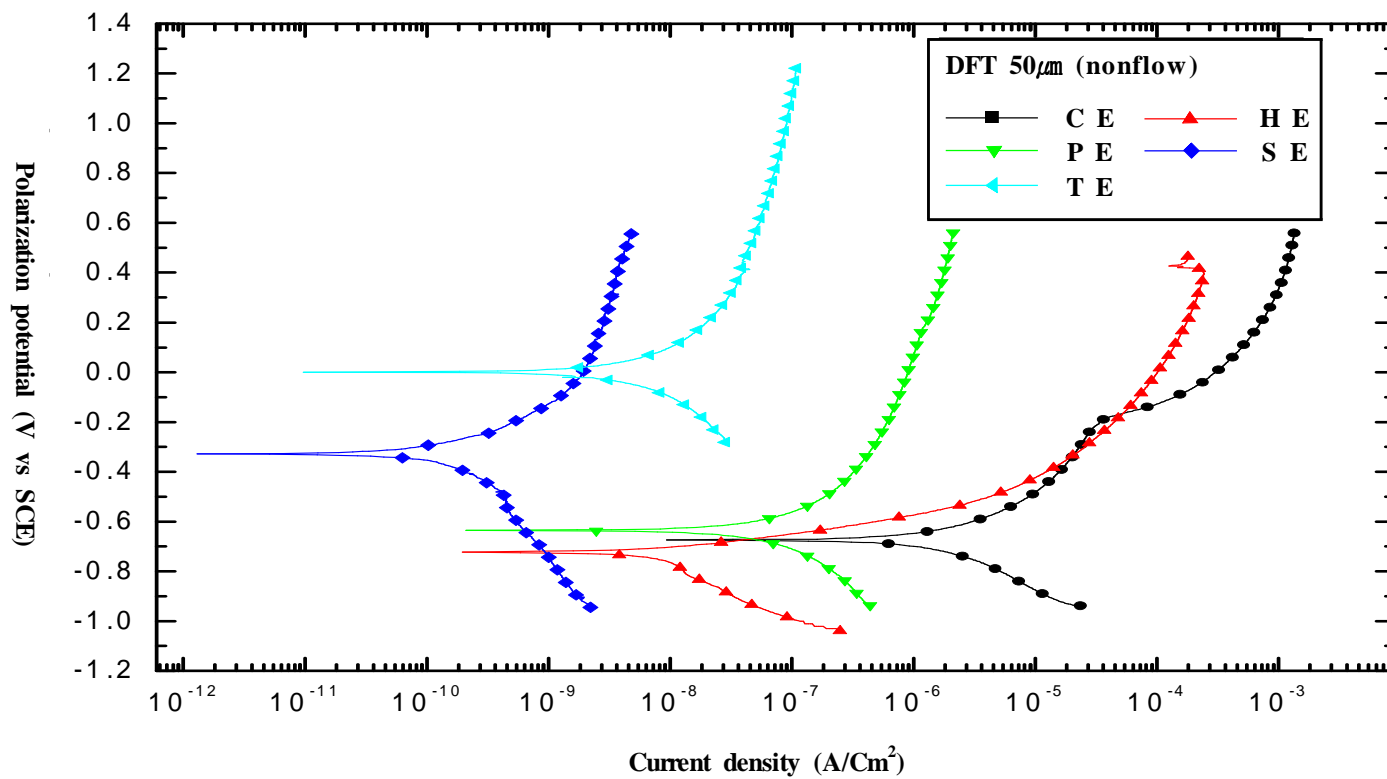


Fig. 3.20 Variation of anodic and cathodic polararization curves in natural sea water solution(flow).

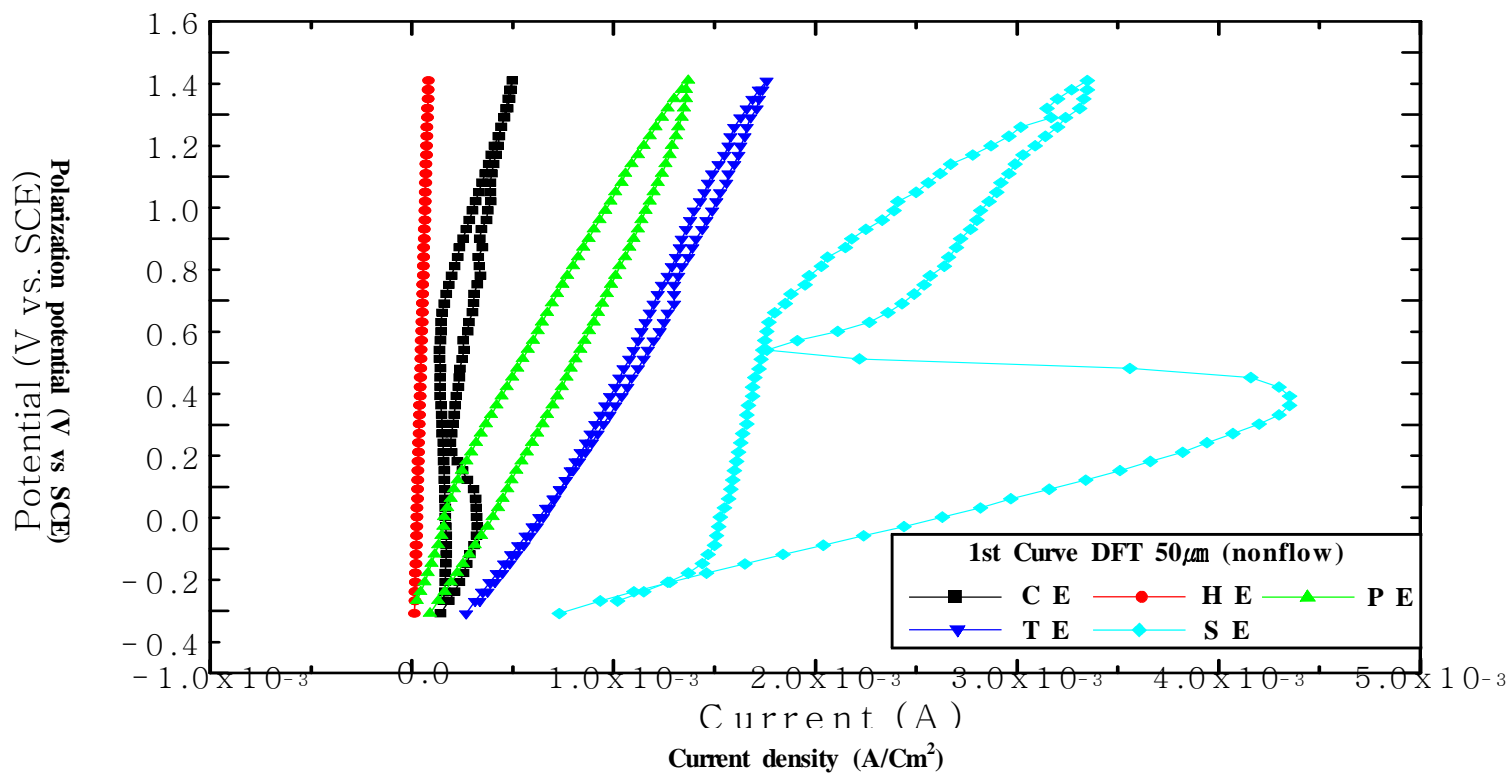


Fig. 3.21 Cyclic voltammogram (1st curve) of various specimens in natural sea water solution(nonflow).

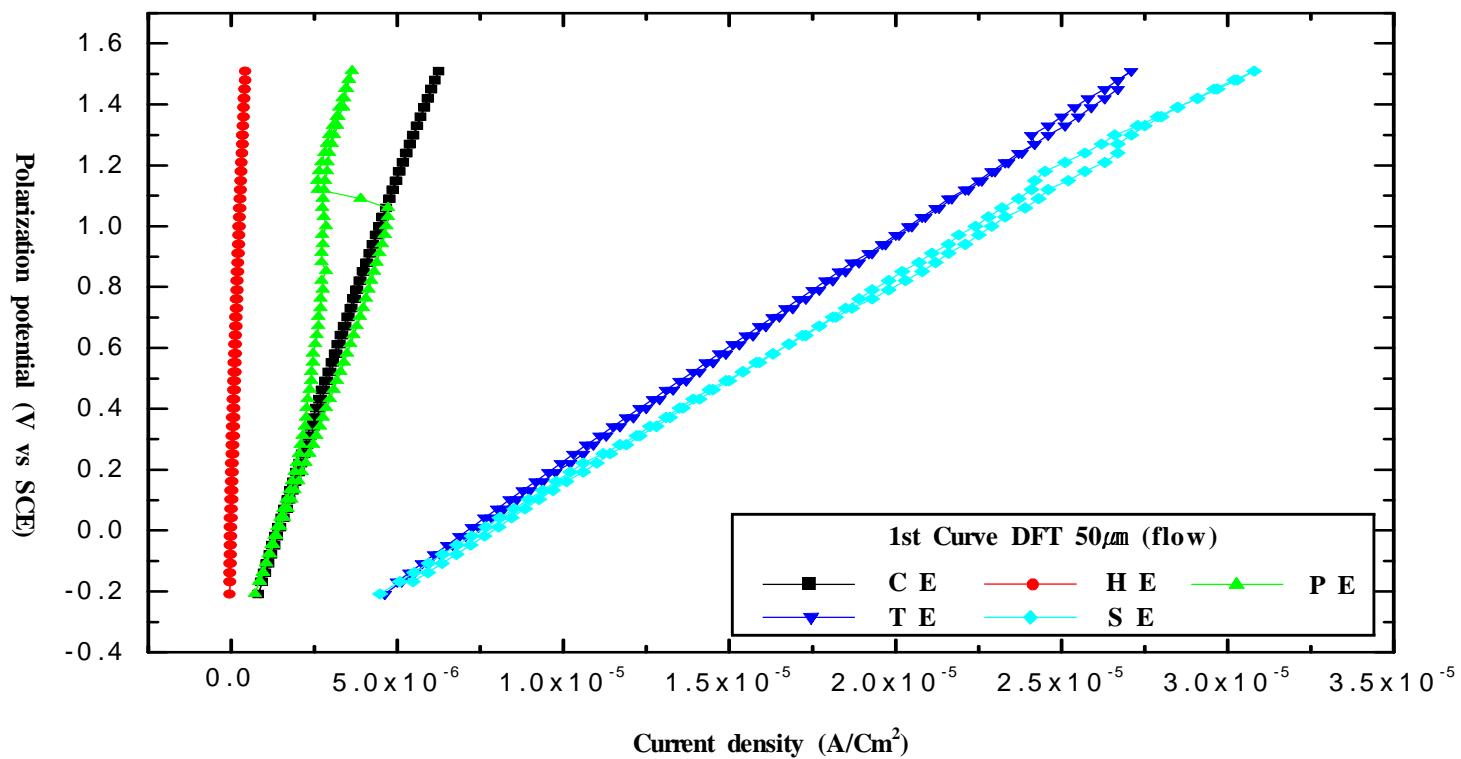


Fig. 3.22 Cyclic voltammogram(1st curve)of various specimens in natural sea water solution (flow condition)

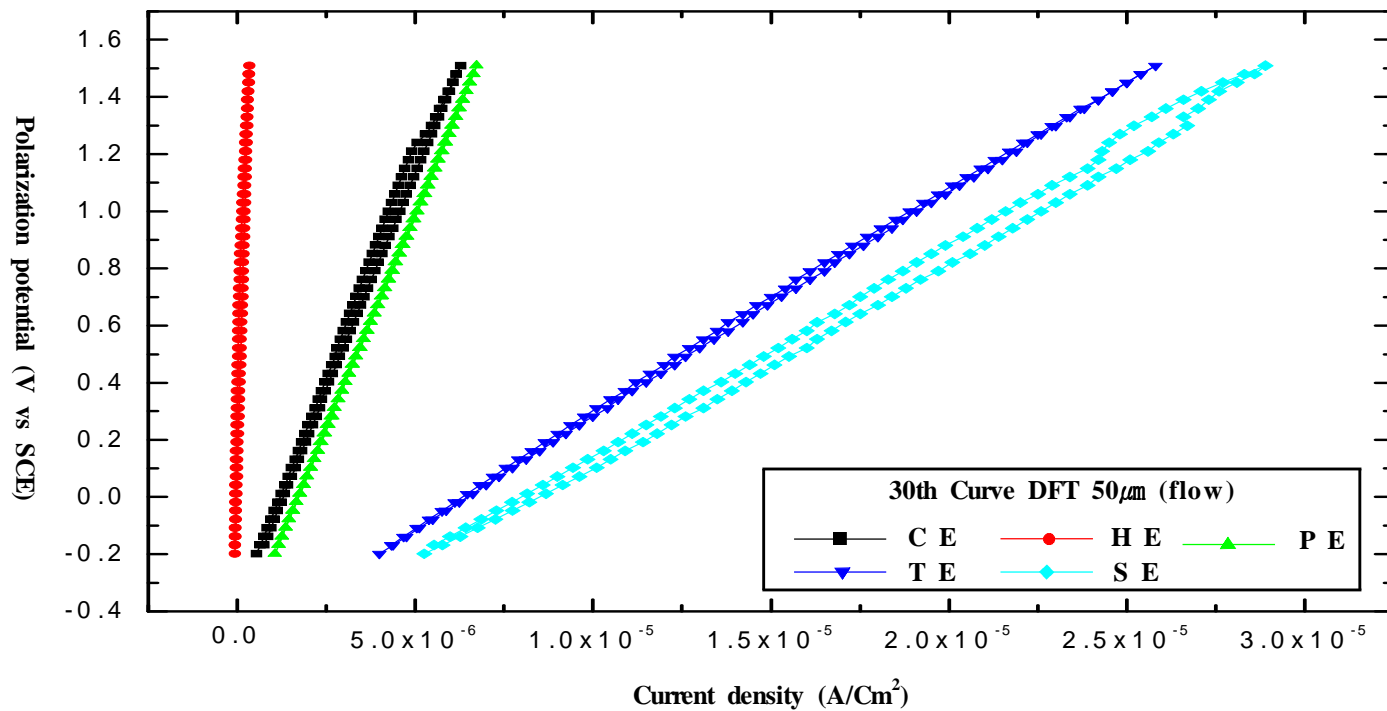


Fig. 3.23 Cyclic voltammogram (30th curves) of various specimens in natural sea water solution(flow).



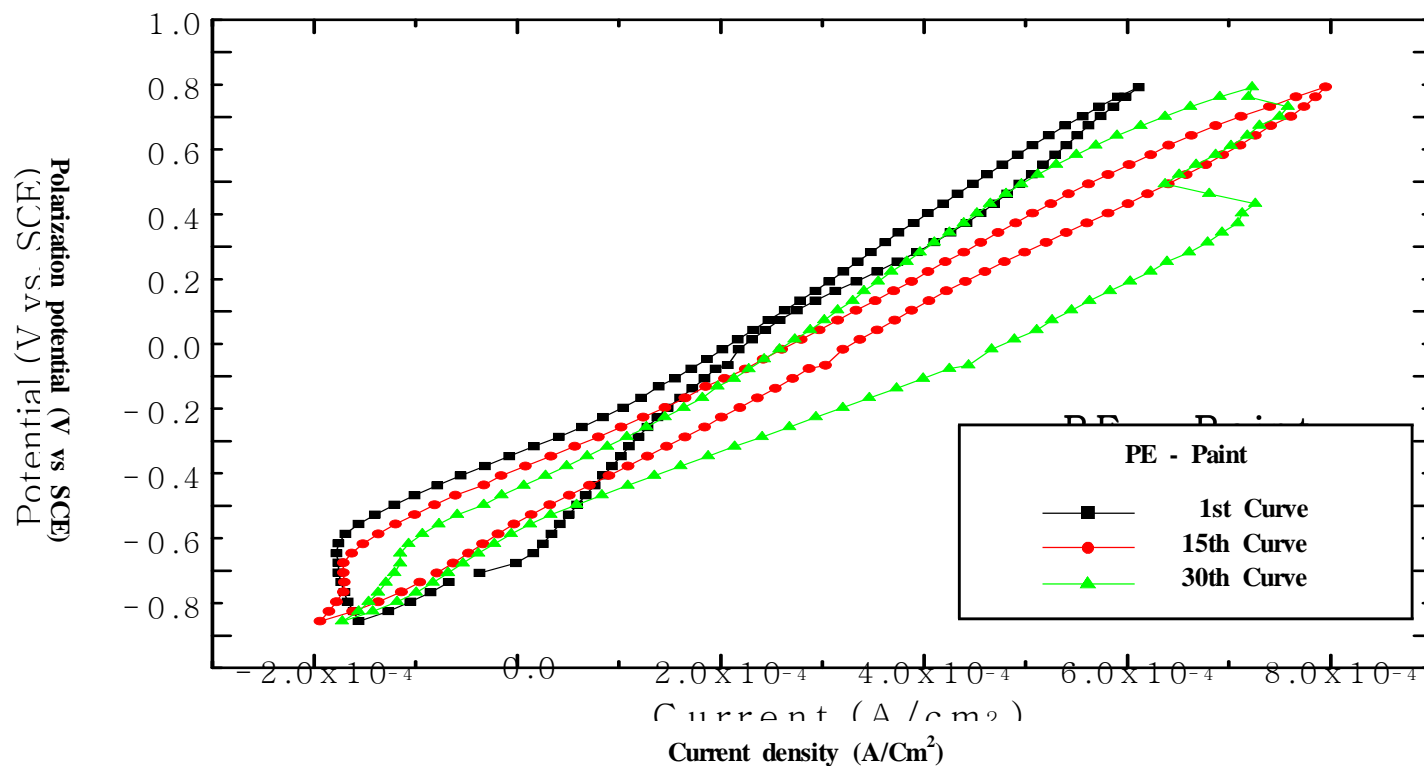


Fig. 3.24 Variation of cyclic voltammogram of PE specimen with cyclic numbers.

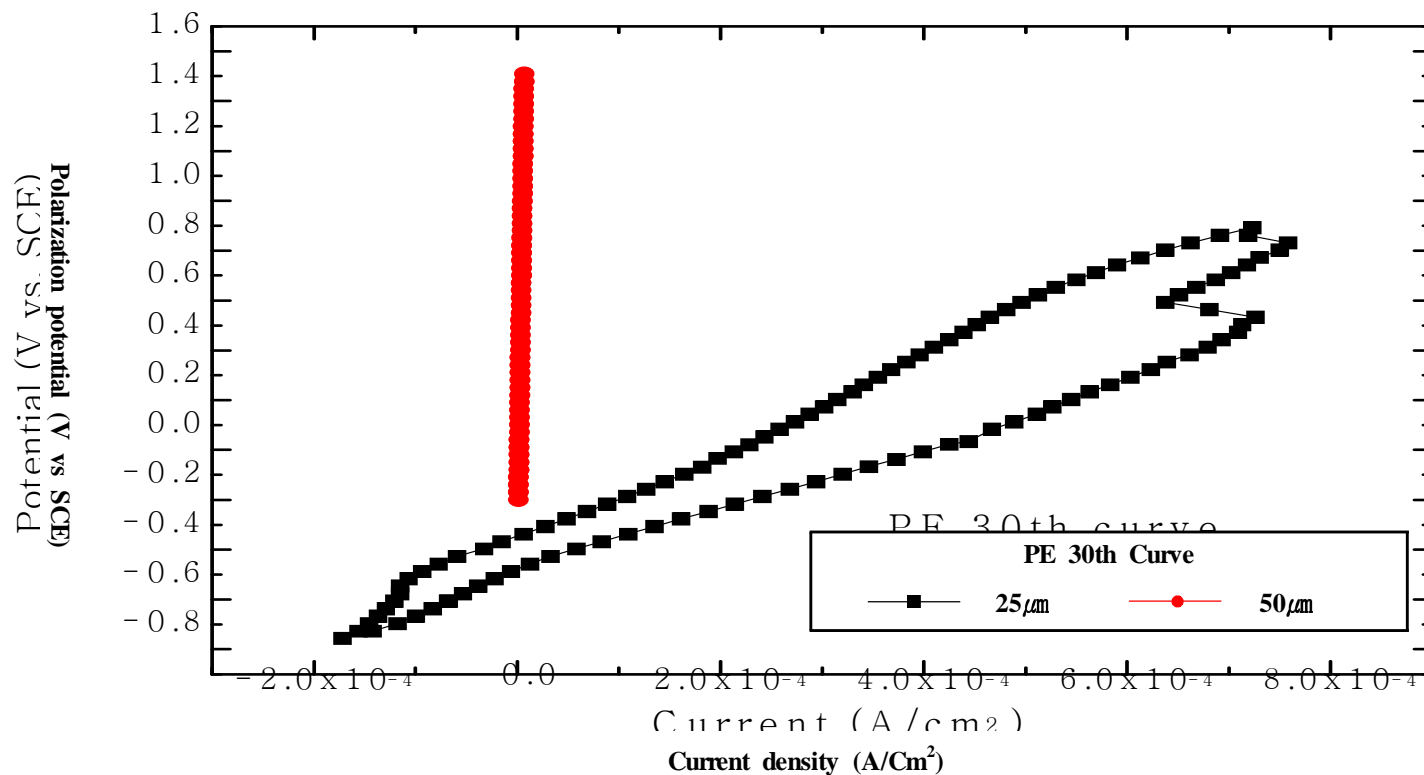


Fig. 3.25 Variation of cyclic voltammogram for PE test specimen with DFT.

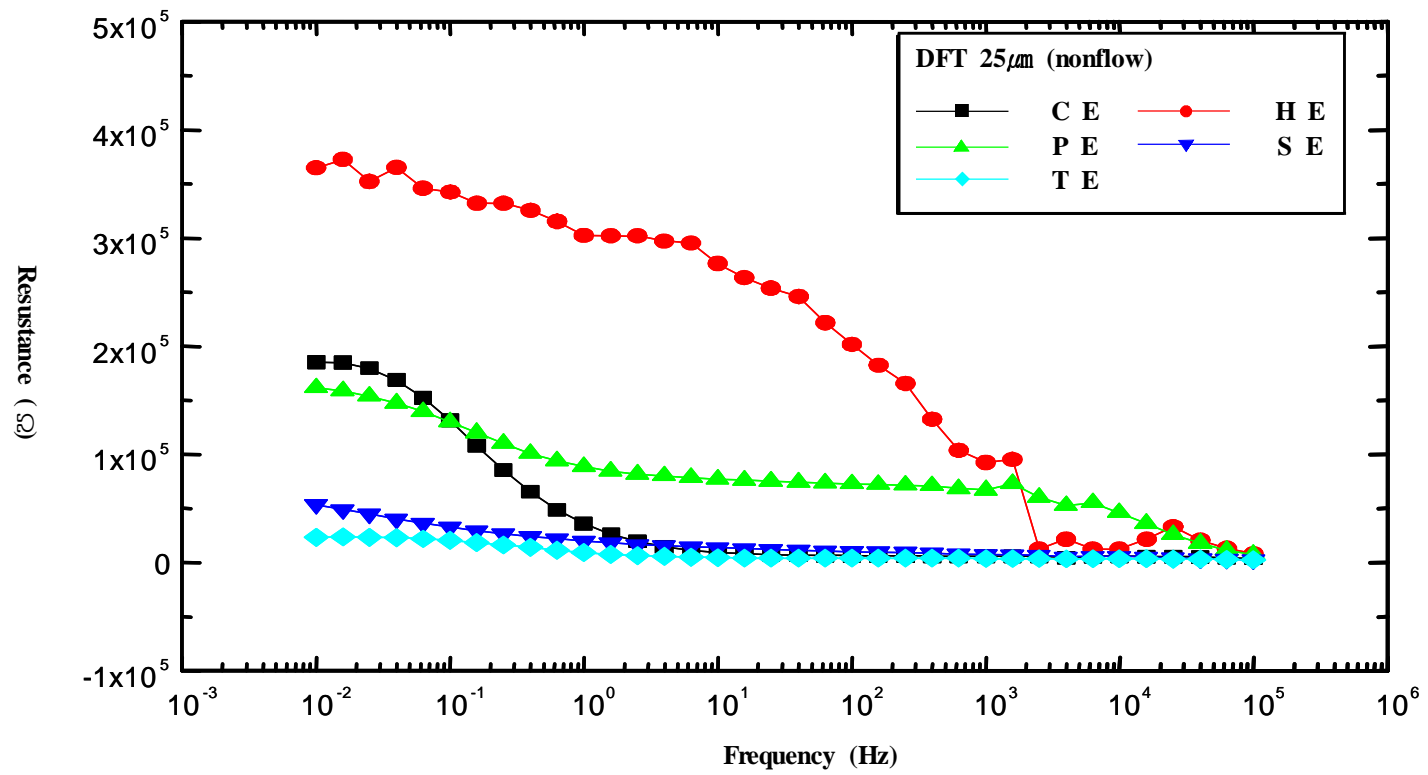


Fig. 3.26 Variation of AC impedance of bode plots with varying of frequency(Hz).

Table 3.4에서는 건조도막 두께가 25 $\mu\text{m}$ 와 50 $\mu\text{m}$ 의 경우 부식 전류밀도와 임피던스 값을 비교하여 나타내었다. 부식 전류밀도는 도료의 종류에 관계없이 모두 50 $\mu\text{m}$ 가 25 $\mu\text{m}$ 에 비해서 적은 값을 나타내고 있으며 전술한 바와 같이 50 $\mu\text{m}$ 에서 용액이 유동함에 따라 부식 전류밀도가 하이솔리드 에폭시(HE)를 제외하고는 감소하는 경향을 알 수 있다. 그리고 10mHz에서의 임피던스 값 역시 25 $\mu\text{m}$ 보다 50 $\mu\text{m}$ 에서 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 이들의 임피던스 값으로 구한 부식 전류밀도 역시 25 $\mu\text{m}$ 에 비해서 50 $\mu\text{m}$ 의 경우 적은 값이 계산됨을 알 수 있었다.

도막의 방청능력은 도막이 두꺼워지면 물과 산소 및 이온의 확산이 어려워짐에 따라 회로저항이 증대하게 되어 양극과 음극에서의 산화반응과 환원반응이 어려워짐으로 부식은 자연적으로 감소하게 되는 것으로 사료된다.

**Table 3.4 The data of corrosion properties obtain by polarization curves, AC impedance with parameters of DFT, solution condition.**

	i <sub>cor</sub> by Tafel Fit method( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )		i <sub>cor</sub> by Tafel Fit method DFT 50 $\mu\text{m}$		R <sub>p</sub> is at 10mHz (k $\Omega$ )		i <sub>cor</sub> by Impedance method ( $\mu\text{A}$ )	
	25 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	Nonflow	Flow	25 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$
<b>CE</b>	2.41	5.37	5.37	3.26	40.32	$1.8 \times 10^2$	0.32	$7.11 \times 10^{-2}$
<b>HE</b>	1.82	$5.34 \times 10^{-4}$	$5.34 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-2}$	76.93	$3.6 \times 10^2$	0.17	$3.5 \times 10^{-2}$
<b>PE</b>	9.46	1.08	1.08	$5.01 \times 10^{-1}$	21.55	$1.6 \times 10^2$	0.59	$8.0 \times 10^{-2}$
<b>SE</b>	6.3	1.16	1.16	$2.73 \times 10^{-4}$	11.46	53	1.12	$2.41 \times 10^{-1}$
<b>TE</b>	3.51	4.06	4.06	$2.1 \times 10^{-2}$	8.18	23	1.56	$5.56 \times 10^{-1}$

Fig. 3.27은 건조도막 두께 50 $\mu\text{m}$  시험편의 경우 용액의 유동과 비유동에 따라 부식 전류밀도가 변하고 있음을 나타내고 있다. 하이솔리드 에폭시(HE)의 경우에는 유동함에 따라 부식 전류밀도가 다소 증가하는 경향이 있으나 다른 시험편의 경우에는 부식 전류밀도가 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다.

특히, 콜타르 에폭시(TE)의 경우 비유동에 비해서 유동할 때의 부식 전류밀도가 현저하게 감소하고 있는 결과를 보여주고 있다.

이것은 전술한 바와 같이 용액이 유동함에 따라 산소의 확산이 용이해져 틸부식이 억제되는데 기인하는 것으로 사료된다. 그리고 하이솔리드 에폭시(HE)는 틸 부식의 억제보다 산소의 확산이 증가하여 음극 반응이 촉진되어 부식 속도가 다소 증가 하는 것으로 사료된다.

Fig. 3.28은 건조도막 두께의 변화에 따른 임피던스의 변화를 나타내고 있다. 이 측정 결과에 의하면, 건조도막 두께가 클수록 임피던스 역시 큰 값을 나타내고 있으며 하이솔리드 에폭시(HE)가 25 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ 에서 가장 큰 임피던스 값을 나타내고 있고, 콜타르 에폭시(TE)의 임피던스 값이 가장 적었으며 또한 건조도막 두께의 영향을 가장 적게 받고 있음을 알 수 있다.

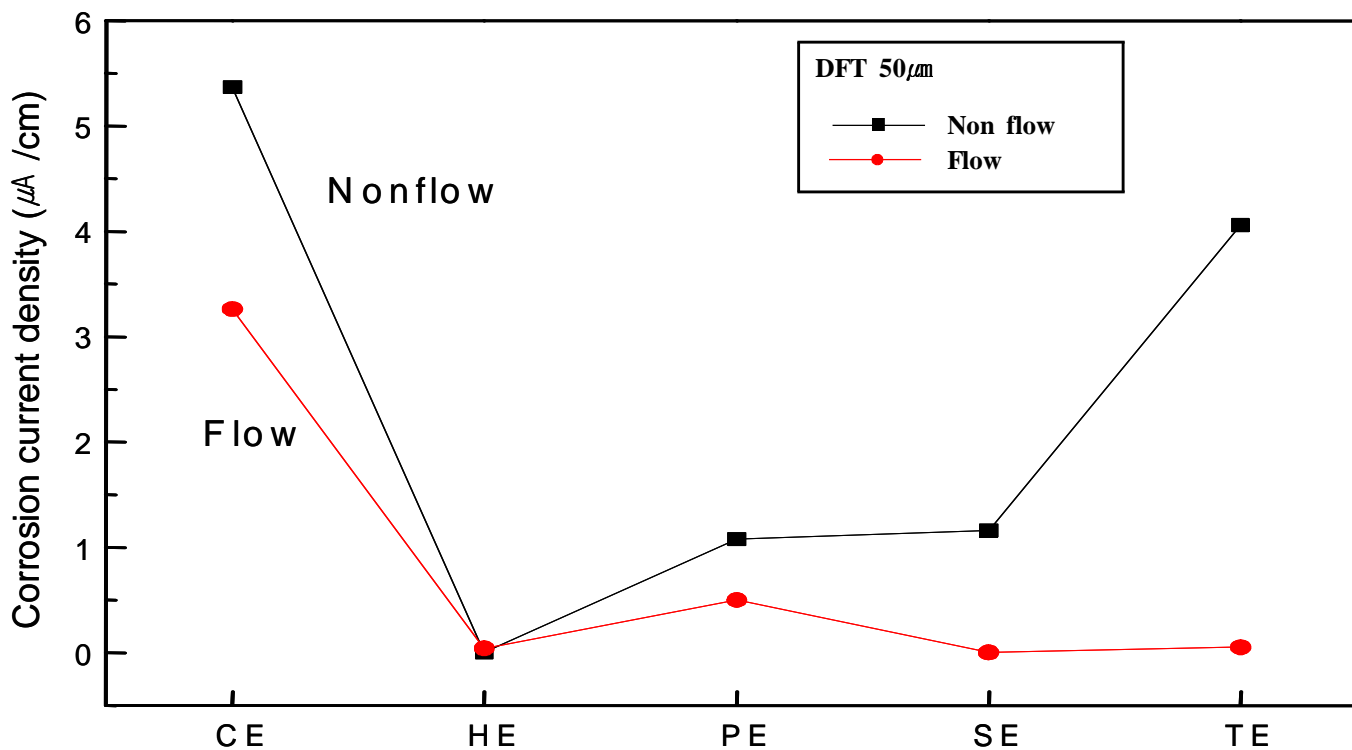


Fig. 3.27 Variation of corrosion current density between nonflow and flow condition with DFT 50  $\mu\text{m}$ .

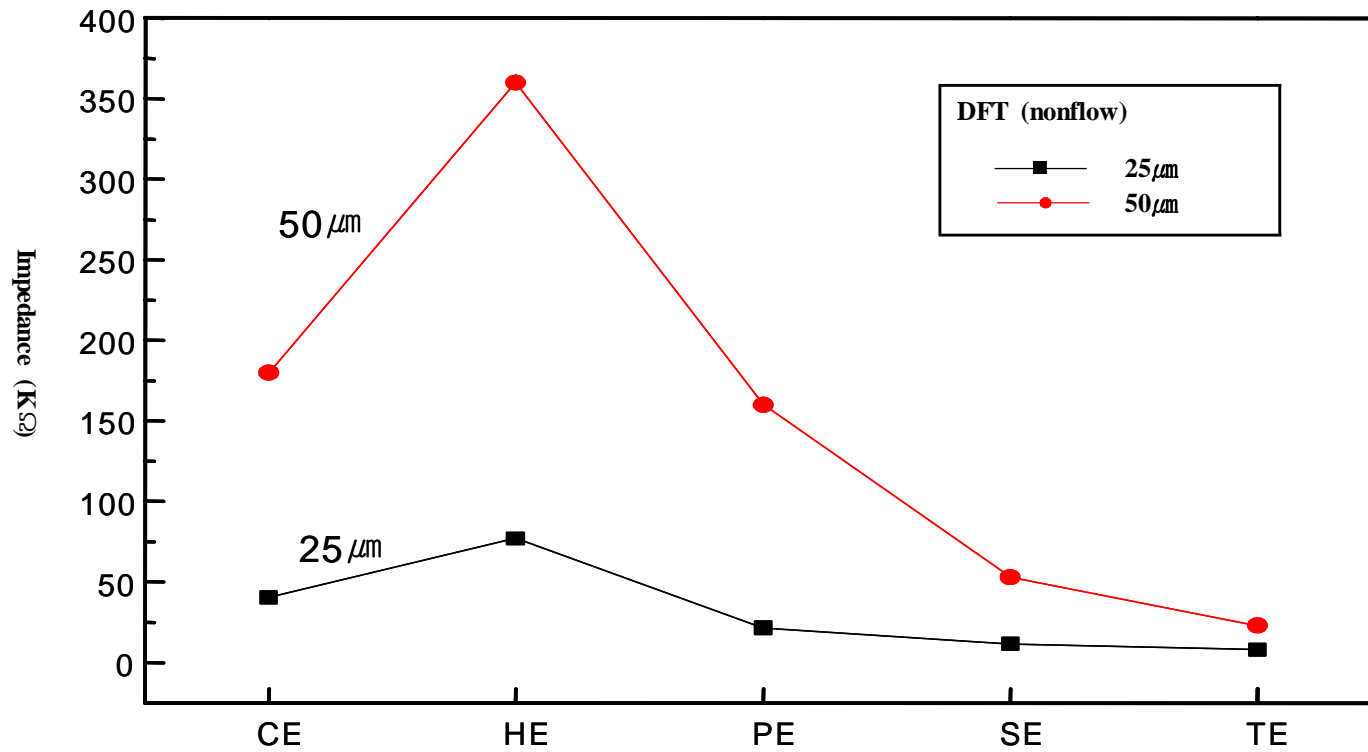


Fig. 3.28 Variation of impedance in various specimens with DFT.

### 3.2.4. 결과 요약

지금까지  $25\mu\text{m}$ 와  $50\mu\text{m}$ 의 도막 두께에서 각종 방식 시험편의 분극 거동을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 내식성이 우수할수록 건조도막 두께에 관계없이 부식전위가 귀한 방향으로 이행하는 것을 알 수 있었다.
- 2) 용액이 유동할수록 하이솔리드 에폭시(HE)는 부식 전류밀도가 다소 증가하는 경향이 있었으나 다른 종류의 시험편은 틈부식의 억제로 인해 부식 전류밀도가 감소하는 경향을 알 수 있었다.
- 3) 건조도막 두께에 관계없이 cyclic voltammogram의 분극저항과 AC 임피던스 측정의 결과는 같은 경향을 나타내었다.
- 4) 건조도막 두께가 증가할수록 임피던스 값이 증가 하였고 그 변화폭은 하이솔리드 에폭시(HE)가 가장 컸으며 콜타르 에폭시(TE)가 가장 적었다.
- 5) 건조도막 두께가  $25\mu\text{m}$ 와  $50\mu\text{m}$ 에서 비교적 내식성이 우수한 것은 하이솔리드 에폭시(HE)이며 다음으로 세라믹 에폭시(CE) 였음을 알 수 있었다.



### 3.3 중방식 도장의 내식성에 미치는 음극 방식효과

#### 3.3.1 연구 배경 및 목적

지금까지 각종 중방식도료 도막의 내식성에 대해서 전기화학적인 방법을 이용하여 비교 고찰한 결과, 정성적 및 정량적인 평가의 가능성을 확인하였다. 즉, 부동태 전류밀도와 부식 전류밀도 및 음극분극 곡선의 확산한계 전류밀도 사이에는 서로 상관관계가 있었으나, 반드시 일치하지는 않았다.

그러나 사이 클릭 볼타모그램 상의 분극저항과 임피던스 저항 값 사이에는 서로 일치하는 결과를 얻을 수 있었으며 지금까지 전기 화학적인 측정법으로 AC 임피던스 측정법이 광범위하게 응용되고 있으나 계면에서의 화학반응을 시뮬레이션 하는데 어려움이 있는 것이 사실이다.

본 실험의 결과로 사이클릭 볼타모그램 측정이 실용적이고 간편하다는 결론을 얻게 되었다. 그러나 이들의 실험결과는 전기 화학적평가에 의해서 얻은 결과이므로 실제의 부식 실험결과와 비교 평가하여 재확인 할 필요가 있다고 사료된다. 그리고 육·해상의 모든 금속구조물들은 가혹한 부식환경에 노출되어 있으므로 시간의 경과와 함께 도막의 열화에 의해서 도막의 일부가 파손되었을 경우, 그 부분이 국소양극으로 작용하여 국부 부식이 발생하며 점진적으로 공식이 진행되어 결국에는 파공의 결과를 가져와 치명적인 손상을 가져오는 수가 있다.

최근 모 소형 선박에서 기관실 빌지웰(bilge well)에서 공식으로 인해 파공이 발생하여 해수가 일시적으로 침투되는 사고가 발생한 적이 있다. 해군 함정의 기관실 빌지웰은 일반적으로 콜타르 에폭시(TE)계의 방청도료로 도장하는 것이 통상적이다. 그러나 기관실 빌지웰은 해수를 비롯한 각종 세제가 함유된 빌지액에 노출되어 있으므로 일반적으로 가혹한 부식 환경조건이라 할 수 있을 것이다.

따라서 도막의 열화에 의한 국부부식의 발생은 공식을 유발하고 공식은 계속 진행되어 급기야 파공이 발생한 것으로 사료된다.

이처럼 여러 가지 원인에 의해서 도막이 파손되어 박리되는 부위에서 국부적으로 공식을 발생하게 되는데 이러한 공식을 억제하기 위해서는 도막의 결함을 미연에 방지하는 것이 급선무이겠으나 100%의 무결함을 보증할 수 없는 것도 작금의 현실이다.

그러므로 함정의 선체 외부의 경우 대기부에서는 방청도료로서 방식하고 수중부에서는 방청도료와 방오도료 및 외부전원법(ICCIP)에 의한 음극방식법을 실시하고 있으며 또한 밸러스트 탱크 내부에는 희생양극에 의한 음극방식법을 병용하고 있다.

그러나, 지금까지 기관실 빌지웰의 경우에는 방청도료에 의한 도장방식에만 의존하여 방식하고 있으며, 전기 방식법을 병용한 사례는 상선과 함정에서 지금까지 그 사례가 없는 것으로 조사되었다.

그렇지만 향후 상선과 함정의 경우에도 인력의 부족과 가혹한 운항조건으로 적절한 보수도장이 어려워지고 있는 실정을 감안할 때 기관실 빌지웰의 경우에도 선체외부와 같이 희생양극에 의한 음극방식법의 도입이 필요하다고 사료되어 최근에 파공이 일어난 소형 선박을 음극방식법으로 희생양극을 부착하게 되었다.

본 연구는 실제의 가속 부식실험에 의한 결과와 전기화학적 평가 즉, 사이클릭 볼타모그램 측정법에 의한 결과와 비교 고찰하여, 실험실에서 신속정확하게 내식성에 대한 전기화학적인 평가방법이 사이클릭 볼타모그램 측정법임을 재확인 하는데 그 목적이 있으며, 또한 이미 소형 선박의 기관실 빌지웰에 부착한 희생양극에 대해 음극방식법 적용의 타당성과 그 효과를 고찰하기 위해 실제의 빌지용액을 이용하여 Al합금과 Zn양극을 희생양극으로 사용하여 인위적 손상부위에 있어서의 도막결함에 의한 음극방식의 효과를 함께 고찰하는데 그 목적이 있다.

### 3.3.2 실험 방법

#### 1) 시험편의 제작

본 실험에서는 일반연강 (RA steel) 및 고장력강(HT steel)을 사용하여 30cm×20cm×0.3cm 크기로 절단하여 시험편을 제작하였다. 음극방식할 시험편의 경우는 Fig. 3.29에서 나타나는 중앙에 희생 양극을 부착하기 위한 나사못을 용접하였다. 이때 시험편의 표면은 쇼트 블라스팅으로 연마하였다.

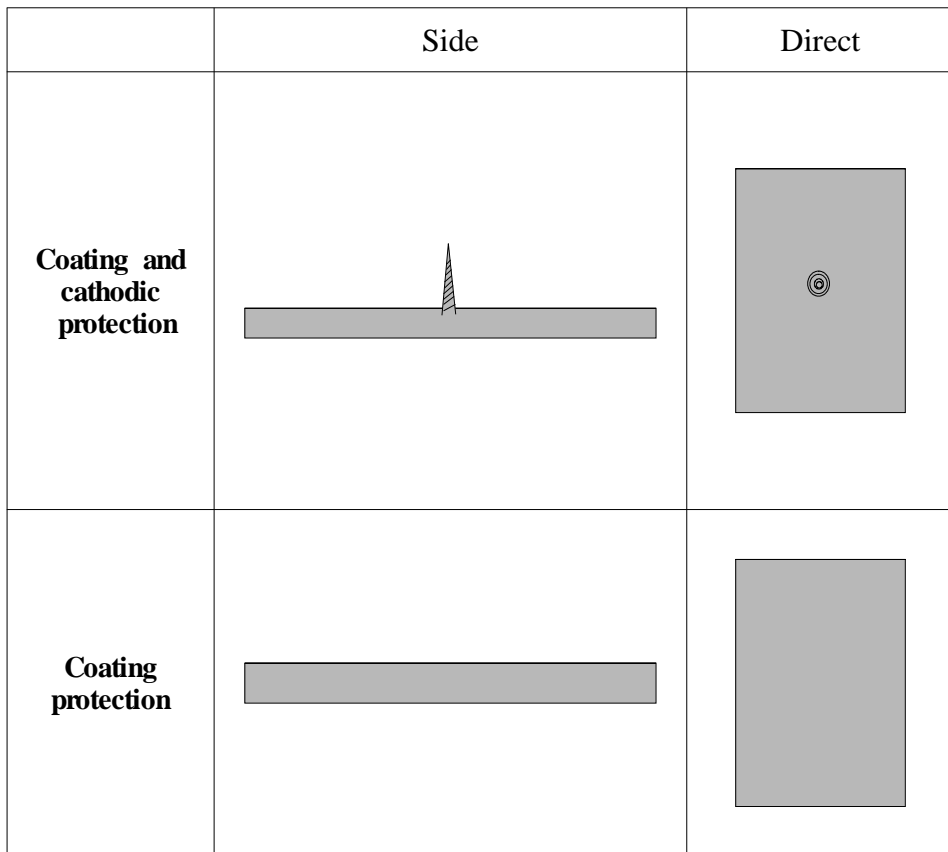


Fig. 3.29 Schematic diagram of test specimen.

## 2) 실험 조건

### ① 실험에 사용된 도료의 사양

실험용 도료는 공식(pitting)현상을 고찰하기 위해서 앞서 시험에 사용한 콜타르 에폭시(TE)와 하이솔리드 에폭시(HE), 페놀 에폭시(PE), 솔벤트 프리 에폭시(SE) 및 세라믹 에폭시(CE) 등의 5종류를 선택하였다.

### ② 도장방식의 경우 : 5종류의 도료를 모두 상기한 2종류의 시험편에 도장하여 실험하였다.

### ③ 도장과 전기방식을 겸용한 경우 : RA강에 콜타르 에폭시(TE) 도료를 도장한 시험편을 사용하였다.

Table 3.5에서는 이상의 본 도료조건을 상세하게 나타낸다.

**Table 3.5 The kinds of coating for acceleration corrosion test and cathodic protection effect.**

Kinds of coating	Mixing ratio base : curing agent	The no. of coating and drying film thickness	Color
Coal tar epoxy	3:1 by volume	2 coating (125 $\mu$ m $\times$ 2=250 $\mu$ m)	Black
High solid epoxy	4:1 by volume	2 coating (125 $\mu$ m $\times$ 2=250 $\mu$ m)	Brown
Phenol epoxy	8.9:1.1 by volume	3 coating (80 $\mu$ m $\times$ 2=240 $\mu$ m)	Pink
Solvent free epoxy	5:1 by weight	1 coating (250 $\mu$ m)	Blue
Ceramic epoxy	5:1 by weight	1 coating (250 $\mu$ m)	Gray

### 3) 실험 환경

시험편을 빌지용액에 침지하는 시험편과 침지와 건조를 반복하는 시험편의 2종으로 나누고 도장방식과 도장과 음극방식을 겸용한 경우에 음극방식의 효과 유무를 고찰하였다. 그리고 실험에 사용된 빌지용액의 성분은 Table 3.6 과 같다.

**Table 3.6 Chemical composition and property analysis of bilge solution.**

pH	Dissolved oxygen(PPM)	Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Salt concentration (%)	Oxalic acid	Formic acid	Sulfuric acid
6.7	5.2	43.9	2.8	Not detect	Not detect	Not detect

① 도장방식(연강:RA Steel, 고장력강:HT Steel)

**Table 3.7 The kinds of test specimens of RA steel and HT steel for coating protection.**

	Coating test specimen					The no. of test plate
	Tar epoxy	High solid epoxy	phenol epoxy	solvent free epoxy	ceramic epoxy	
	Ø 1.5cm: non-coating area Ø 1cm: drilling	Ø 1.5cm Ø 1cm	Ø 1.5cm Ø 1cm	Ø 1.5cm Ø 1cm	Ø 1.5cm Ø 1cm	
Wet condition (immersion)	1	1	1	1	1	5
Wet and dry condition (immersion and exposure)	1	1	1	1	1	5
Total of test plate	2	2	2	2	2	10

② 도장+음극방식(연강:RA Steel)

**Table 3.8 The kinds of test specimens of RA steel for coating with cathodic protection.**

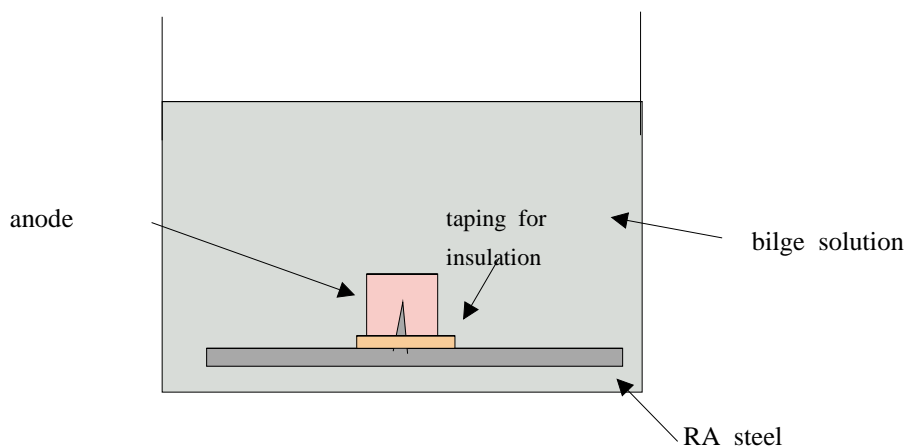
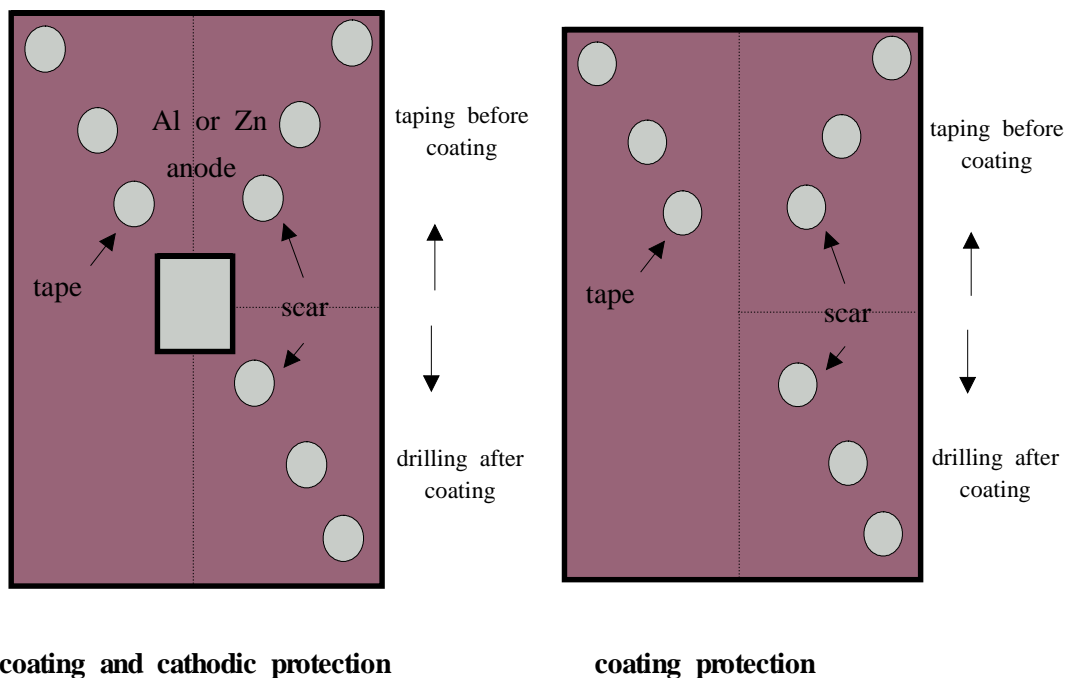
	coating(tar epoxy) + cathodic protection		remark
	aluminium anode	zinc anode	
	Ø 1.5cm: non-coating specimen Ø 1cm: drilling	Ø 1.5cm Ø 1cm	
Wet condition (immersion)	1	1	2
Wet and dry condition (immersion and exposure)	1	1	2
Total of test plate	2	2	4

③ 사용된 희생양극 종류와 시험편의 표면 상태

- A. 희생 양극 - 보통 선박의 음극방식시에 사용되는 Zn 및 Al합금으로 된 희생양극을 사용하였다.
- B. 표면 상태 조건 - Table 3.9와 같다.

**Table 3.9 The kinds of scared test specimens for before and after coating.**

coating(tar epoxy) + cathodic protection		coating protection	
Ø 1.5cm: non-coating specimen	Ø 1cm: drilling	Ø 1.5cm: non-coating specimen	Ø 1cm: drilling
taping before coating	drilling after coating	taping before coating	drilling after coating



**Fig. 3.30 Surface and immersion condition of both coating-protection and cathodic protection of test specimen.**

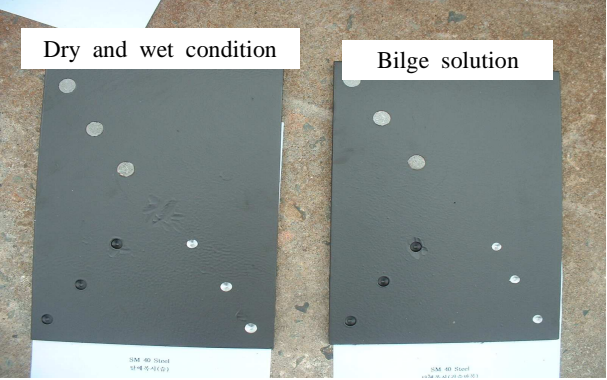
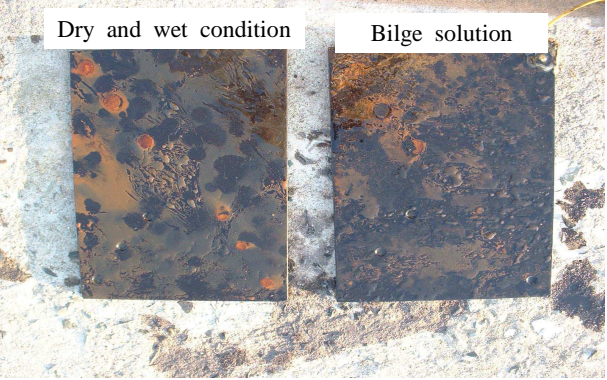
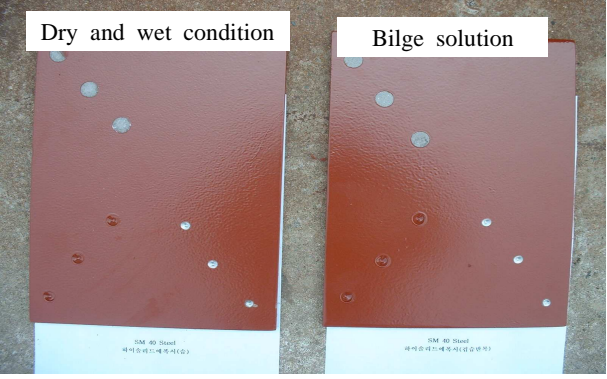
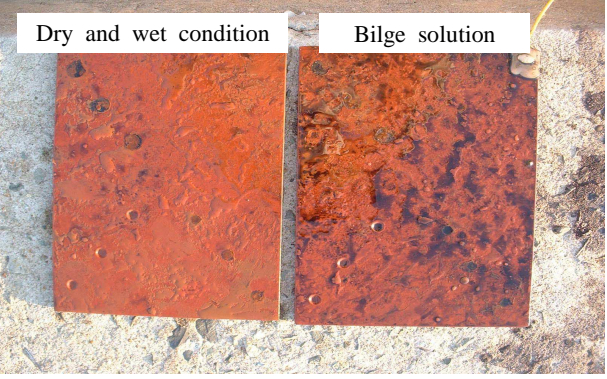
### 3.3.3 실험 결과 및 고찰

#### 1) 각종 시험용 도료의 도장방식 상태에서의 내식성 실험 비교 고찰

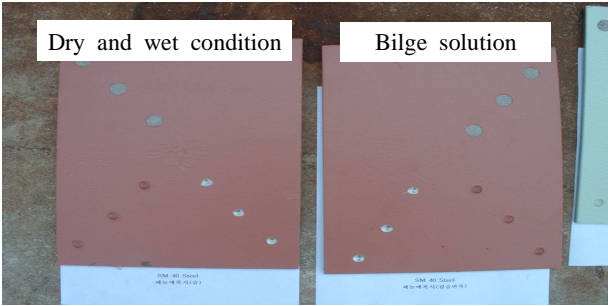
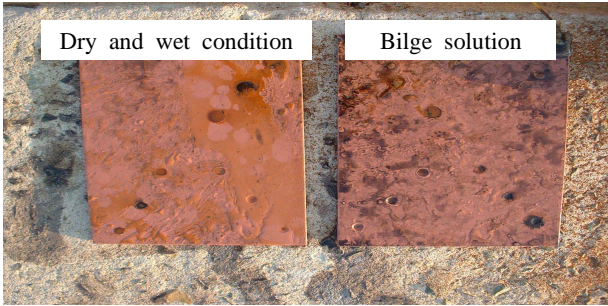
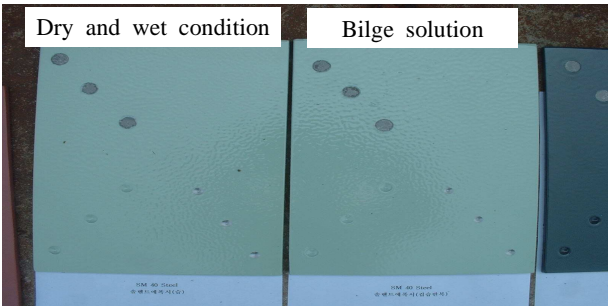
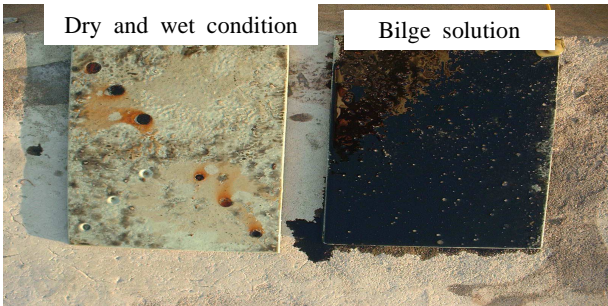
각종 시험용 도료를 도장한 시험편(RA 강과 HT 강)에 인위적으로 흠집을 낸 후 침지와 건습반복 조건하에서 도장방식 상태로 60일 경과한 후의 표면 상태를 Photo. 3.2에서 Photo. 3.7까지 보여주고 있다. 전 종류의 도장 시험편에서 붉은 녹이 발생되고 있음을 알 수 있다.

그러나 빌지용액에서 흠집의 크기가 크므로 공식 감수성을 도료의 종류에 따라 비교하기에는 다소 어려움이 있었으며 건습반복과 빌지액 중에서 부식된 정도는 큰 차이를 보이지 않았으나 도장의 종류에 관계없이 전반적으로 부식된 상태를 알 수 있었다.

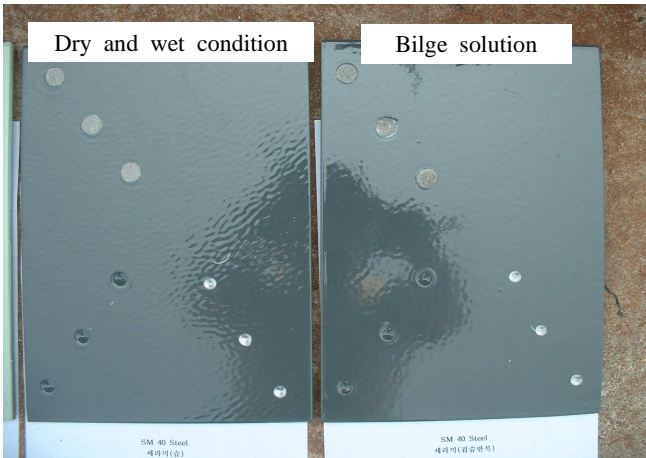
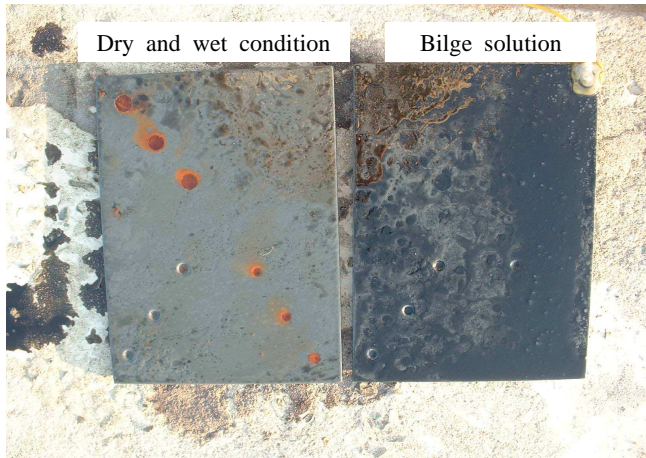


Before immersion		After 60 days
<div data-bbox="233 271 529 310">Dry and wet condition</div> <div data-bbox="568 271 784 310">Bilge solution</div> 	<div data-bbox="900 395 1031 463">Coal tar epoxy</div>	<div data-bbox="1103 257 1398 296">Dry and wet condition</div> <div data-bbox="1437 257 1653 296">Bilge solution</div> 
<div data-bbox="233 673 529 712">Dry and wet condition</div> <div data-bbox="568 673 784 712">Bilge solution</div> 	<div data-bbox="890 806 1041 875">High solid epoxy</div>	<div data-bbox="1103 673 1398 712">Dry and wet condition</div> <div data-bbox="1437 673 1653 712">Bilge solution</div> 

**Photo. 3.2 Surface condition of before and after immersion for RA steel in coating-protection condition.**

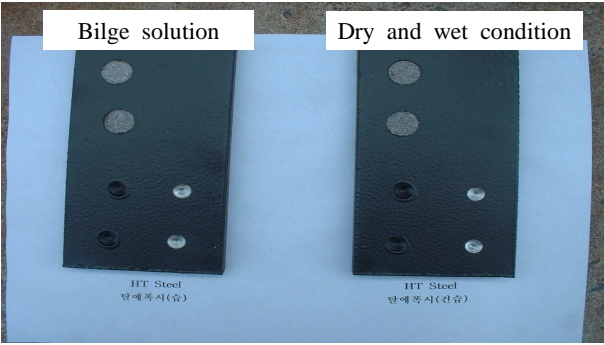
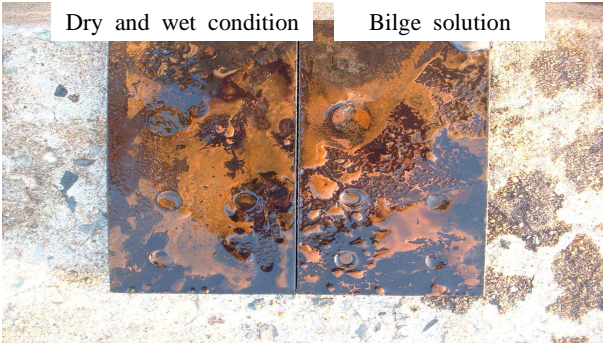
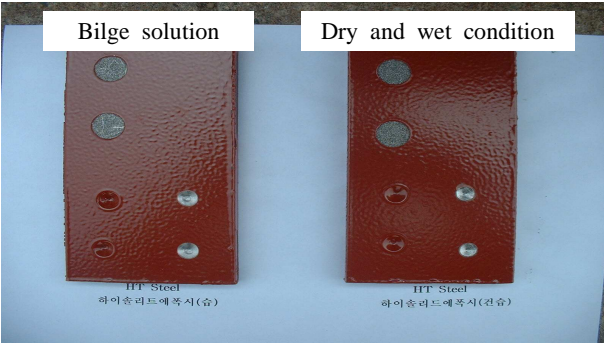
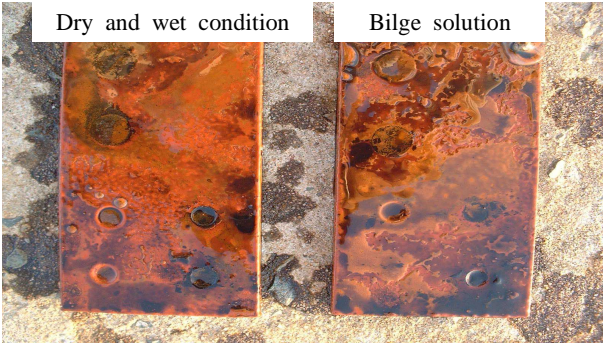
Before immersion		After 60 days
	<p><b>Phenol epoxy</b></p>	
	<p><b>Solvent free epoxy</b></p>	

**Photo. 3.3 Surface condition of before and after immersion for RA steel in coating-protection condition.**





Before immersion		After 60 days
	<b>Ceramic epoxy</b>	

**Photo. 3.4 Surface condition of before and after immersion for RA steel in coating-protection condition.**

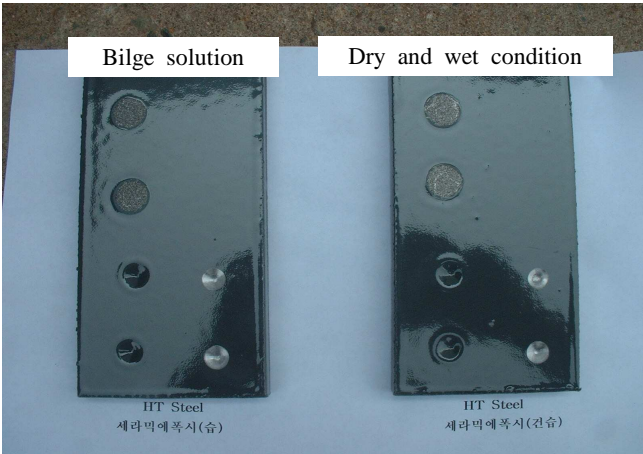
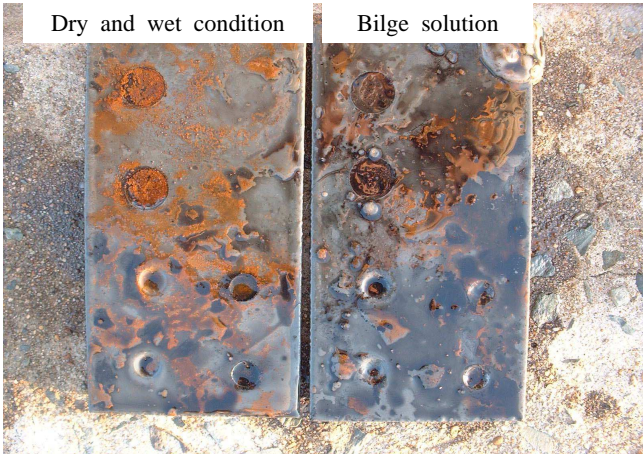


Before immersion		After 60 days
	<p><b>Coal tar epoxy</b></p>	
	<p><b>High solid epoxy</b></p>	

**Photo. 3.5 Surface condition of before and after immersion for HT steel in coating-protection condition.**

Before immersion		After 60 days
<div data-bbox="266 216 904 580"> <div data-bbox="324 230 537 264">Bilge solution</div> <div data-bbox="604 230 884 264">Dry and wet condition</div>  <div data-bbox="382 525 488 552">HT Steel 페놀에폭시(습)</div> <div data-bbox="691 525 797 552">HT Steel 페놀에폭시(건습)</div> </div>	<p data-bbox="962 360 1045 443"><b>Phenol epoxy</b></p>	<div data-bbox="1103 216 1742 580"> <div data-bbox="1141 230 1406 264">Dry and wet condition</div> <div data-bbox="1454 230 1619 264">Bilge solution</div>  </div>
<div data-bbox="266 607 904 971"> <div data-bbox="324 621 537 655">Bilge solution</div> <div data-bbox="604 621 884 655">Dry and wet condition</div>  <div data-bbox="382 930 488 957">HT Steel 솔벤트에폭시(습)</div> <div data-bbox="691 930 797 957">HT Steel 솔벤트에폭시(건습)</div> </div>	<p data-bbox="962 731 1045 854"><b>Solvent free epoxy</b></p>	<div data-bbox="1103 607 1742 971"> <div data-bbox="1141 621 1406 655">Dry and wet condition</div> <div data-bbox="1454 621 1619 655">Bilge solution</div>  </div>

**Photo. 3.6 Surface condition of before and after immersion for HT steel in coating-protection condition.**

Before immersion		After 60 days
	<p>Ceramic epoxy</p>	

**Photo. 3.7 Surface condition of before and after immersion for HT steel in coating-protection condition.**



## 2) 도장 방식+음극 방식 실험결과에 의한 비교 고찰

콜타르 에폭시(TE)를 도장한 시험편에 직경 1.5cm의 흠집과 1cm의 흠집을 인위적으로 낸 후 발지용액에 침지하여 건습 반복(조건 : 48시간 침지, 24시간 대기 노출)을 계속하여 침지 상태로 방치한 경우와 동일 조건에서 희생양극(Al극, Zn극)을 취부하여 도장방식 및 음극방식을 병용한 경우를 비교하였다.

Photo. 3.8은 콜타르 에폭시(TE) 도료를 도장한 시험편의 침지 전과 침지 후(60일)의 도장방식 상태의 표면상태 결과이다. 사진에서 알 수 있듯이 침지 60일 후에는 인위적으로 낸 흠집에서 붉은 녹이 많이 발생하고 있음을 알 수 있었다.

그러나, Photo. 3.9 및 3.10에서 알 수 있듯이 희생양극을 취부하여 도장방식 및 음극방식을 병용한 경우에는 발지용액 중과 건습반복을 할 때에도 붉은 녹이 발생하지 않았음을 알 수 있다. 이것은 희생양극에 의한 음극방식 효과에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 Al합금의 경우 수소발생과 Al의 부식 생성물이 과량 침전되는 현상이 발생하였다. 따라서 발지웰에는 아연양극을 부착하는 것이 바람직하다고 사료된다.

본 연구의 결과에 의해서 이미 해군 함정의 기관실 발지웰에 부착한 희생양극에 의한 음극방식의 병용효과가 충분히 있는 것으로 사료되므로 향후 철저한 방식설계의 도입이 필요하다.

**Before immersion (Coal tar epoxy)**



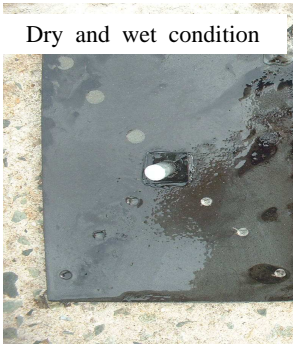


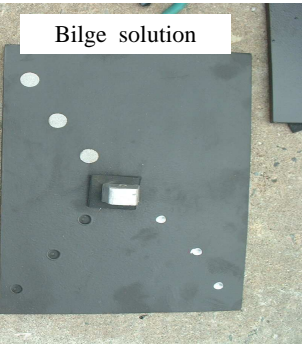
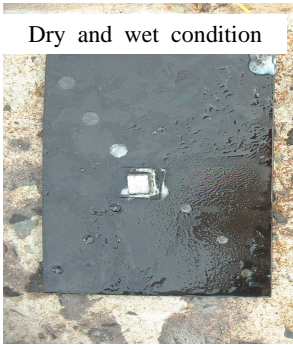



**After 60 days (Coal tar epoxy)**






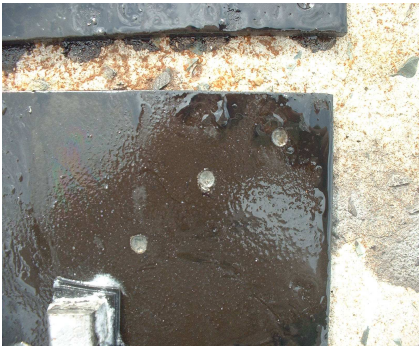


**Photo. 3.8 Surface condition of RA steel before and after immersion in bilge solution.**



Before immersion		After 60 days	
<div> <div>Dry and wet condition</div>  </div> <div> <div>Bilge solution</div>  </div>		<div> <div>Dry and wet condition</div>  </div> <div> <div>Bilge solution</div>  </div>	
		<p><b>Coal tar epoxy + anode (Zn)</b></p>	
<div> <div>Dry and wet condition</div>  </div> <div> <div>Bilge solution</div>  </div>		<div> <div>Dry and wet condition</div>  </div> <div> <div>Bilge solution</div>  </div>	
		<p><b>Coal tar epoxy + anode (Al)</b></p>	

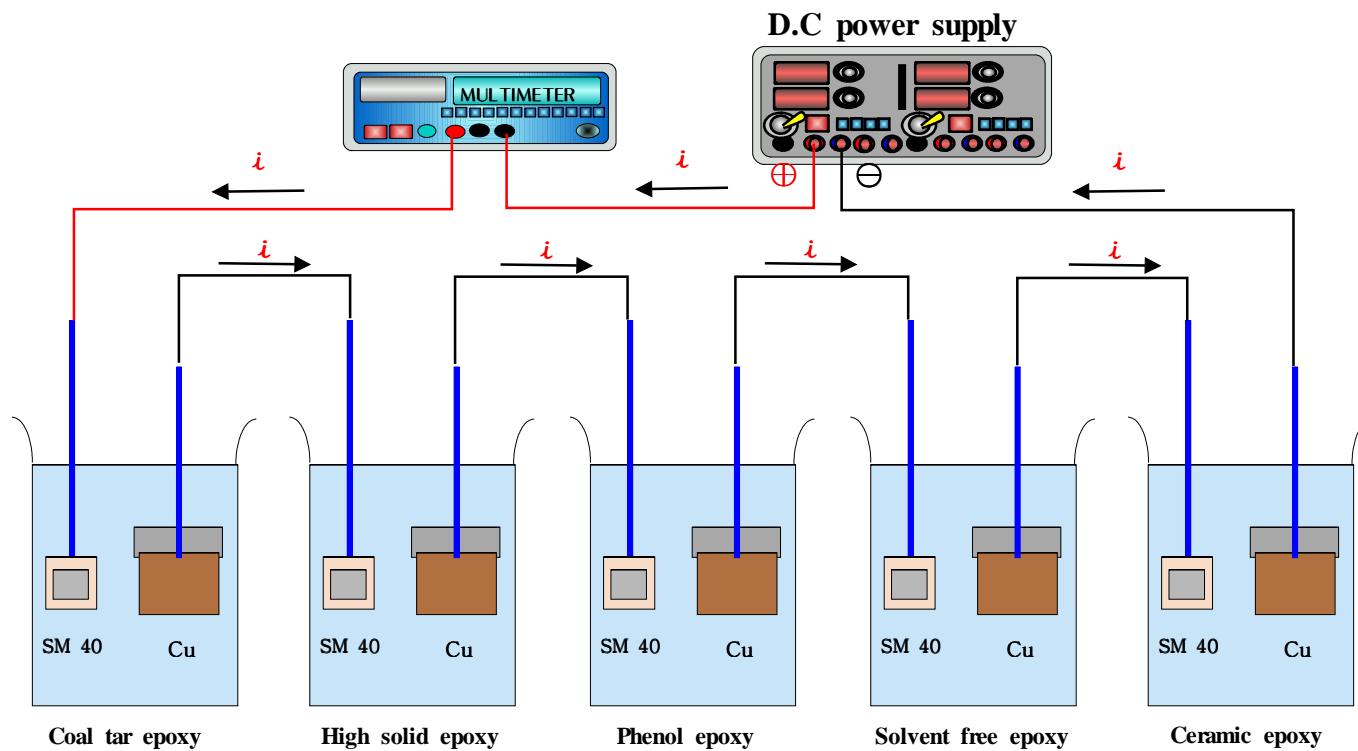
**Photo. 3.9** Surface condition of RA steel attached with sacrificial anode before and after immersion in bilge solution.

	Specimen with no painting	Scared specimen with painting
No anode		
Zn anode		
Al anode		

**Photo. 3.10 Variation of surface condition of test specimen coated with tar epoxy in case of with and without sacrificial anode after immersion 60 day.**

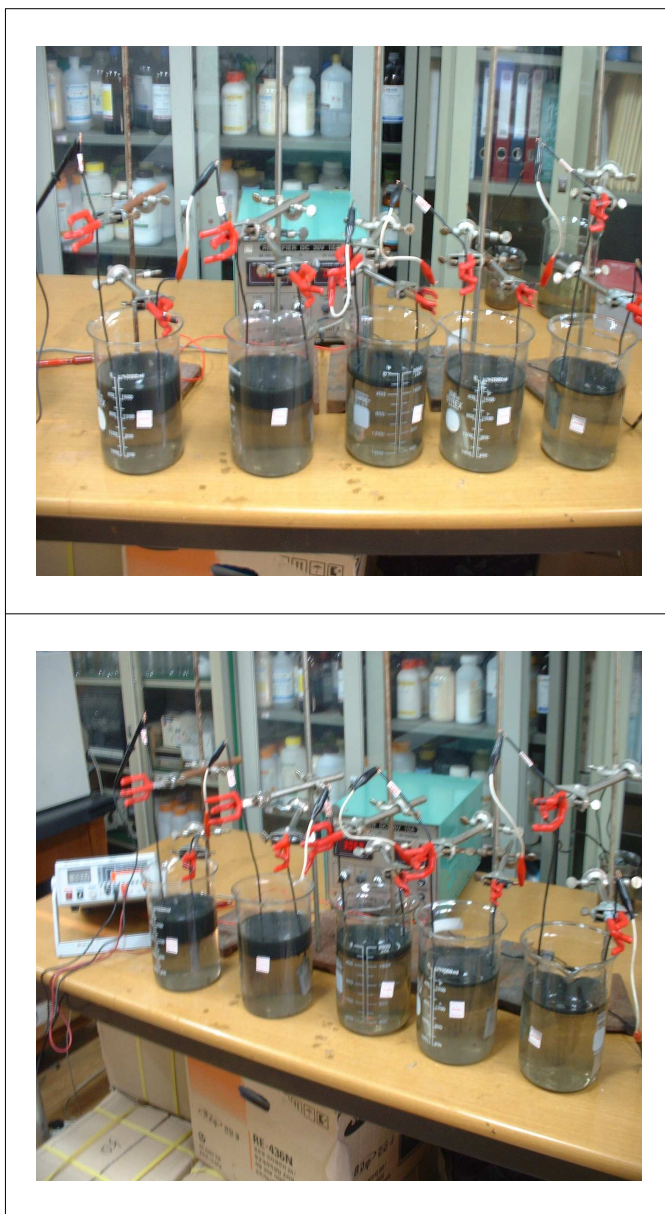
### 3) 공식 감수성 비교 실험고찰

도료의 종류에 따라 공식 감수성 비교 실험을 위하여 Photo. 3.11 및 3.12에 서와 같이 시험편을 양극, 동판(Cu)극을 음극으로 하여 정전압 인가 실험을 실시하였다. 가속 실험을 위하여 시험편 표면에 직경 2mm의 홈집을 드릴로 낸 다음 강제로 전압 30V를 인가하였다. 실험 초기에는 도장시험편의 회로저항이 크기 때문에  $0.1\mu\text{A}$ 의 전류가 흘렀으나 시간의 경과에 따라 점차 인가전류는 증가하였다. 실험 10일 후의 전류는 10mA까지 통전되었다. 인가전압을 정지시키고 꺼내어 증류수로 수세하고 건조시킨 후 표면 상태를 관찰하였다(Photo. 3.13 및 3.14참조). 또한 표면의 도장 막을 제거한 후 표면상태를 관찰한 결과는 Photo. 3.15 및 3.16에 나타내었다. 이들 실험 결과에 의하면 하이솔리드 에폭시(HE) 도료가 가장 공식 감수성이 우수하였다. 반면 다른 종류의 도장은 거의 같은 정도로 부식이 심하였고 공식 구멍의 반경이 크게 진전되고 있음을 알 수 있었다.

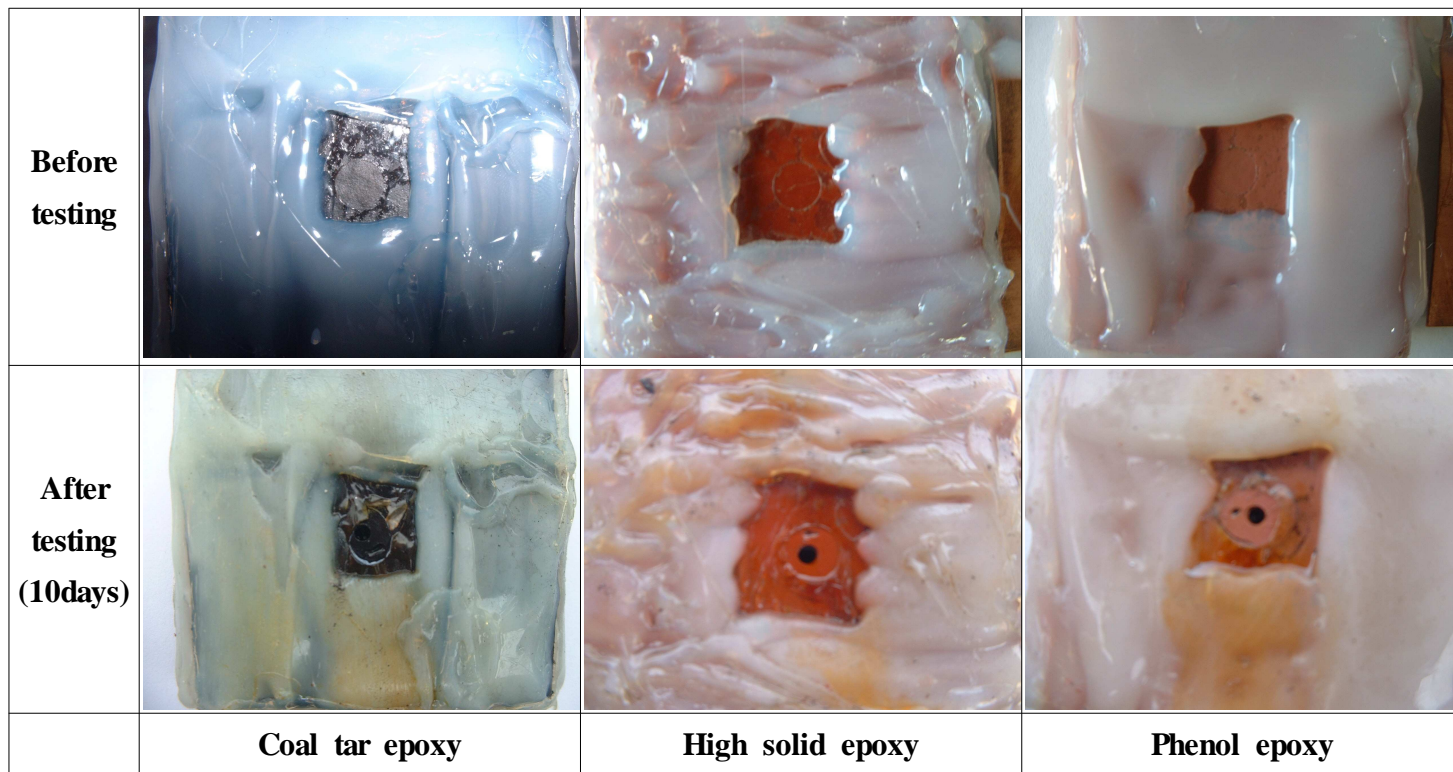


**Fig. 3.31 Schematic diagram of experimental apparatus for pitting corrosion susceptibility measurement in all kinds of coatings.**

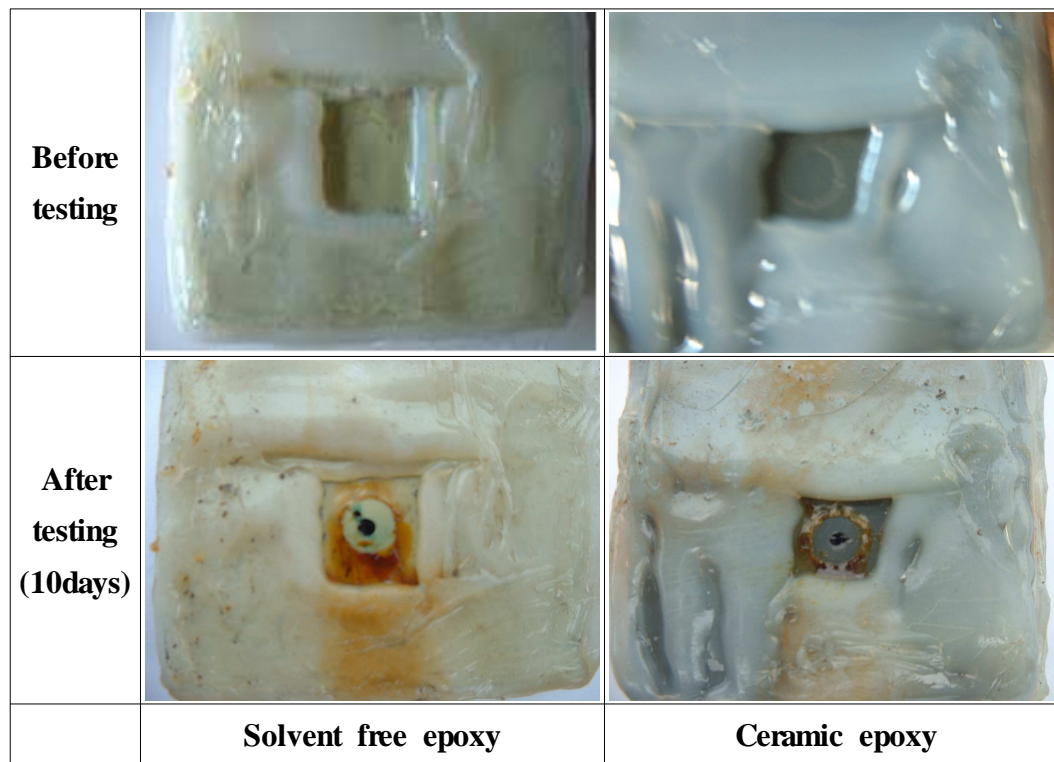





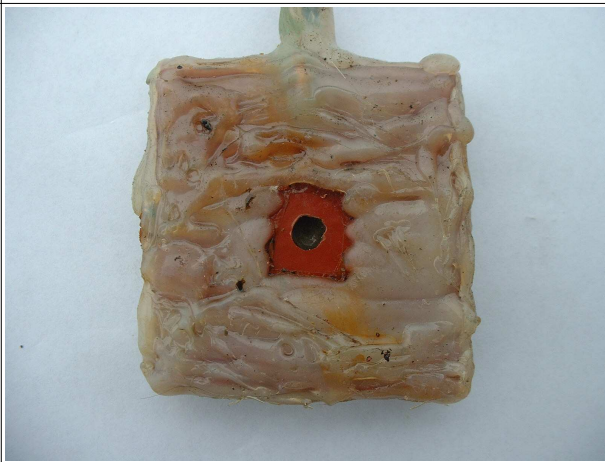

**Photo. 3.11 Experimental apparatus for pitting corrosion susceptibility measurement.**



**Photo. 3.12 Surface condition of test specimen before and after pitting corrosion experiment.**





**Photo. 3.13** Surface condition of test specimen before and after pitting corrosion experiment.

<p><b>Coal tar epoxy</b></p>	
<p><b>High solid epoxy</b></p>	
<p><b>Phenol epoxy</b></p>	

**Photo. 3.14** Surface condition of test specimens with removed surface coating films after immersion 10days.

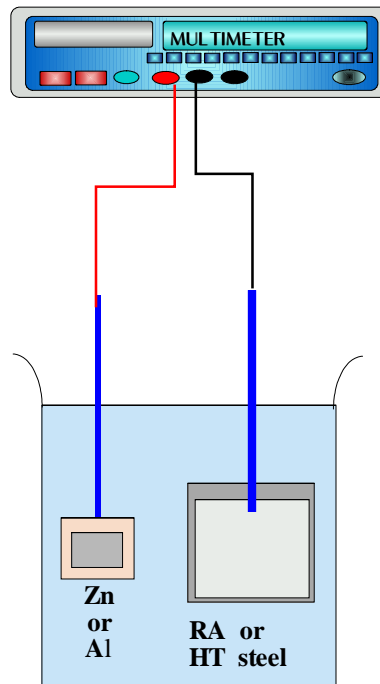


<p><b>Solvent free epoxy</b></p>	
<p><b>Ceramic epoxy</b></p>	

**Photo. 3.15 Surface condition of test specimens with removed surface coating films after immersion 10days.**

#### 4) 갈바닉 실험비교 고찰

RA 강과 HT 강의 갈바닉 실험을 행하였다. 갈바닉 실험장치는 Fig. 3.32과 같다.



**Fig. 3.32 Experimental apparatus for galvanic test.**

Fig. 3.32는 RA 강과 HT 강을 Al(희생양극)과 면적비를 4:1로 하여 그림과 같이 멀티메타기로 접촉시켜 양극사이에 흐르는 갈바닉 전류를 측정하였다. 실험의 결과에서 알 수 있듯이 빌지용액에서 HT 강이 RA 강에 비해서 갈바닉 전류가 많이 흐르고 있음을 알 수 있었다.

한편 두 종류의 강 시험결과 Al 및 Zn 양극을 각각 멀티메타기에 접촉시켜 양극사이에서 흐르는 갈바닉 전류의 변화를 Fig. 3.33 및 3.34에 나타내었다.

Fig. 3.33 및 3.34에서 알 수 있듯이 Zn극을 희생양극으로 접촉하였을 경우에도 HT 강이 RA 강에 비해서 흐르는 갈바닉 전류는 다소 높은 것을 알 수 있었다.

Fig. 3.35은 RA 강을 빌지용액에서 Al양극과 Zn양극 각각에 연결 하였을 때 흐르는 갈바닉 전류의 크기를 비교한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 Al양극과 연결한 경우가 많은 전류가 흐름을 알 수 있었다.

Fig. 3.36는 HT 강을 Al과 Zn의 양극에 각각 접촉하였을 때 흐르는 갈바닉 전류를 측정한 결과이다. HT 강에서도 Al의 경우가 많은 전류가 흐름을 알 수 있었다.

결과적으로 HT 강이 RA 강에 비해서 부식전위가 높으므로 희생양극과의 전위차가 크므로 갈바닉 전류가 많이 흐르며 또한 Al이 Zn에 비해서 해수 용액에서 금속과의 전위차가 크므로 갈바닉 전류가 많이 흐르는 것으로 사료된다

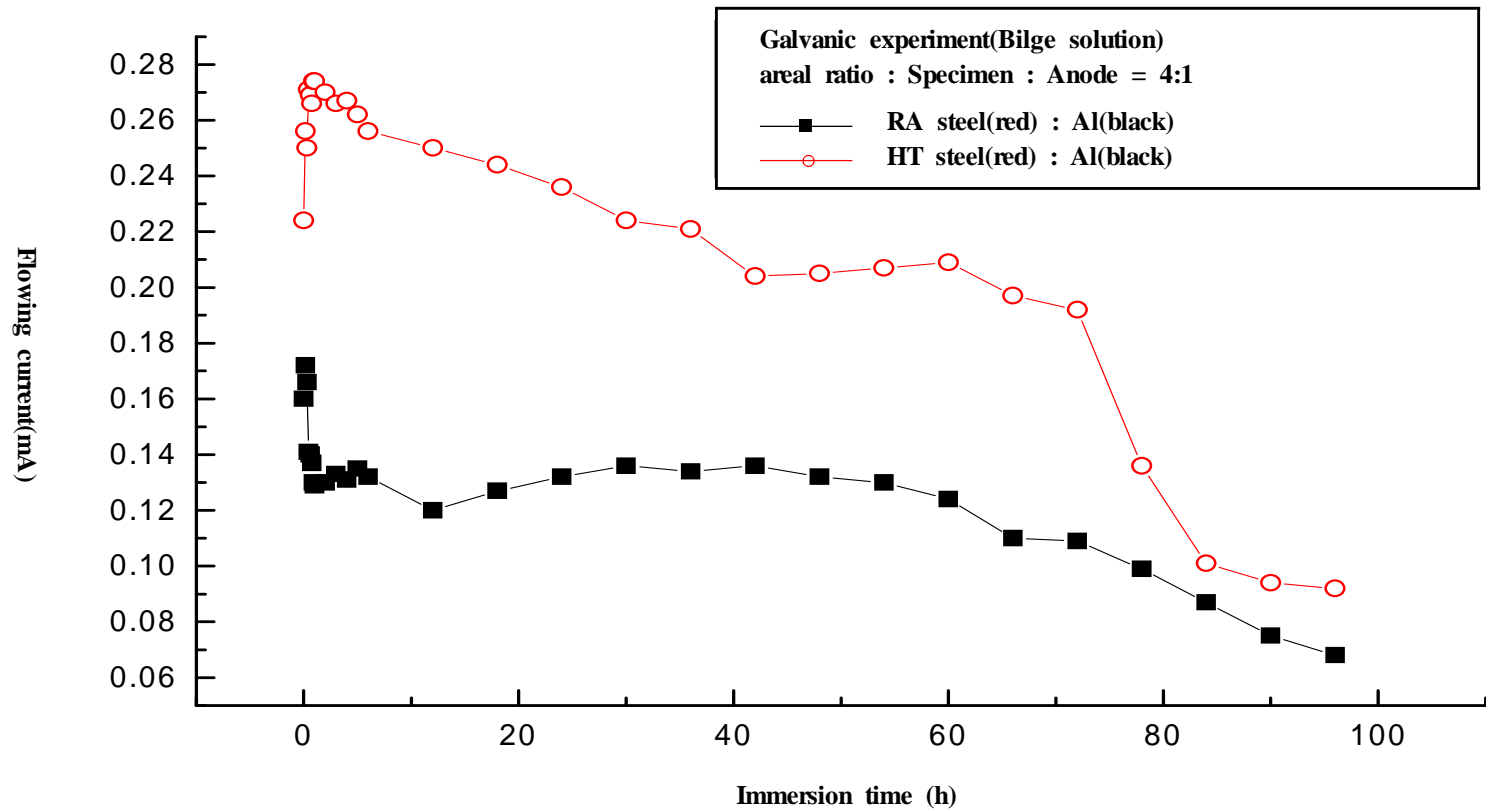


Fig. 3.33 Variation of flowing galvanic current between RA steel or HT steel and Al anode in Bilge Solution.

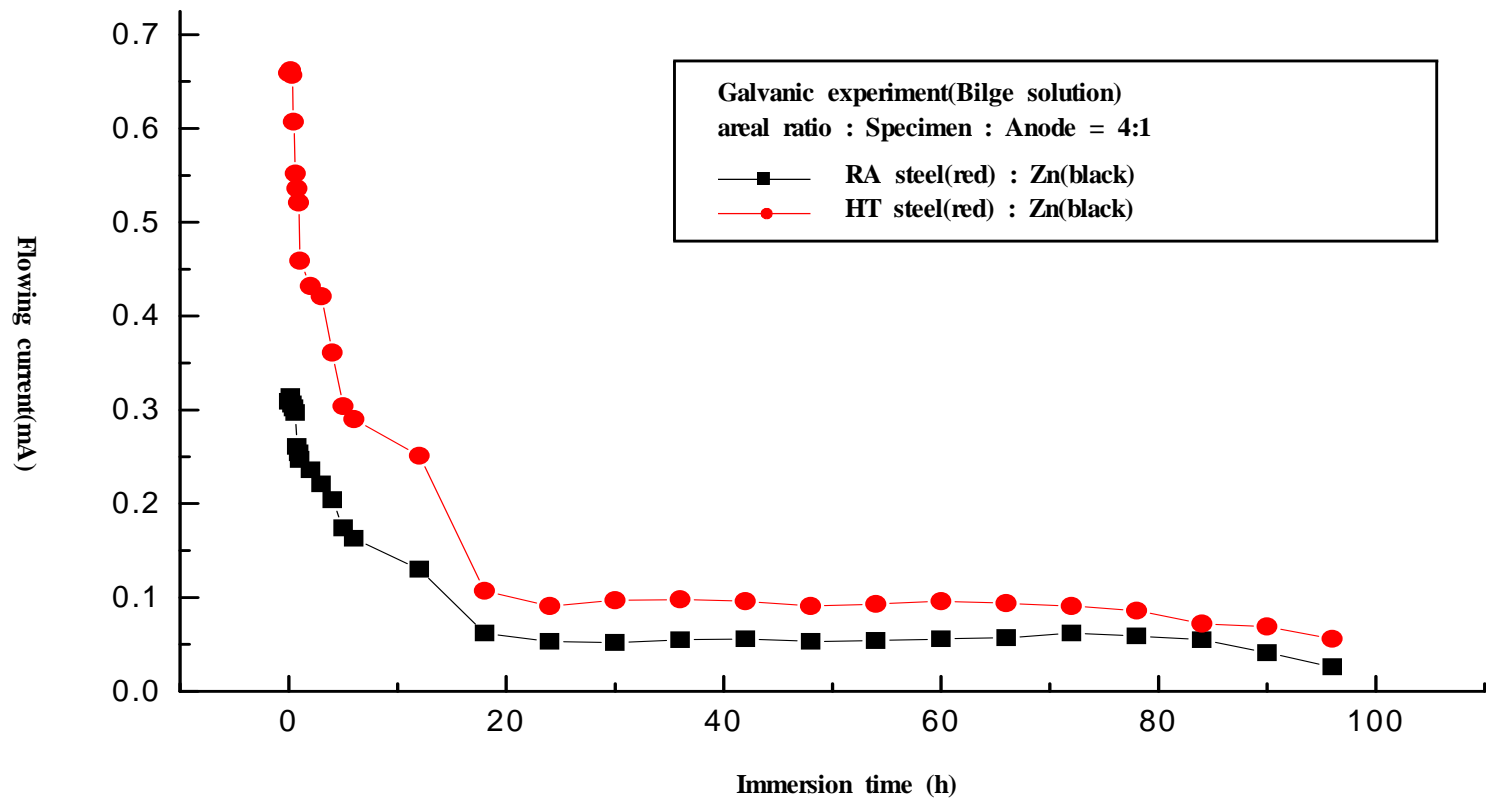


Fig. 3.34 Variation of flowing galvanic current between RA steel or HT steel and Zn anode in Bilge Solution.

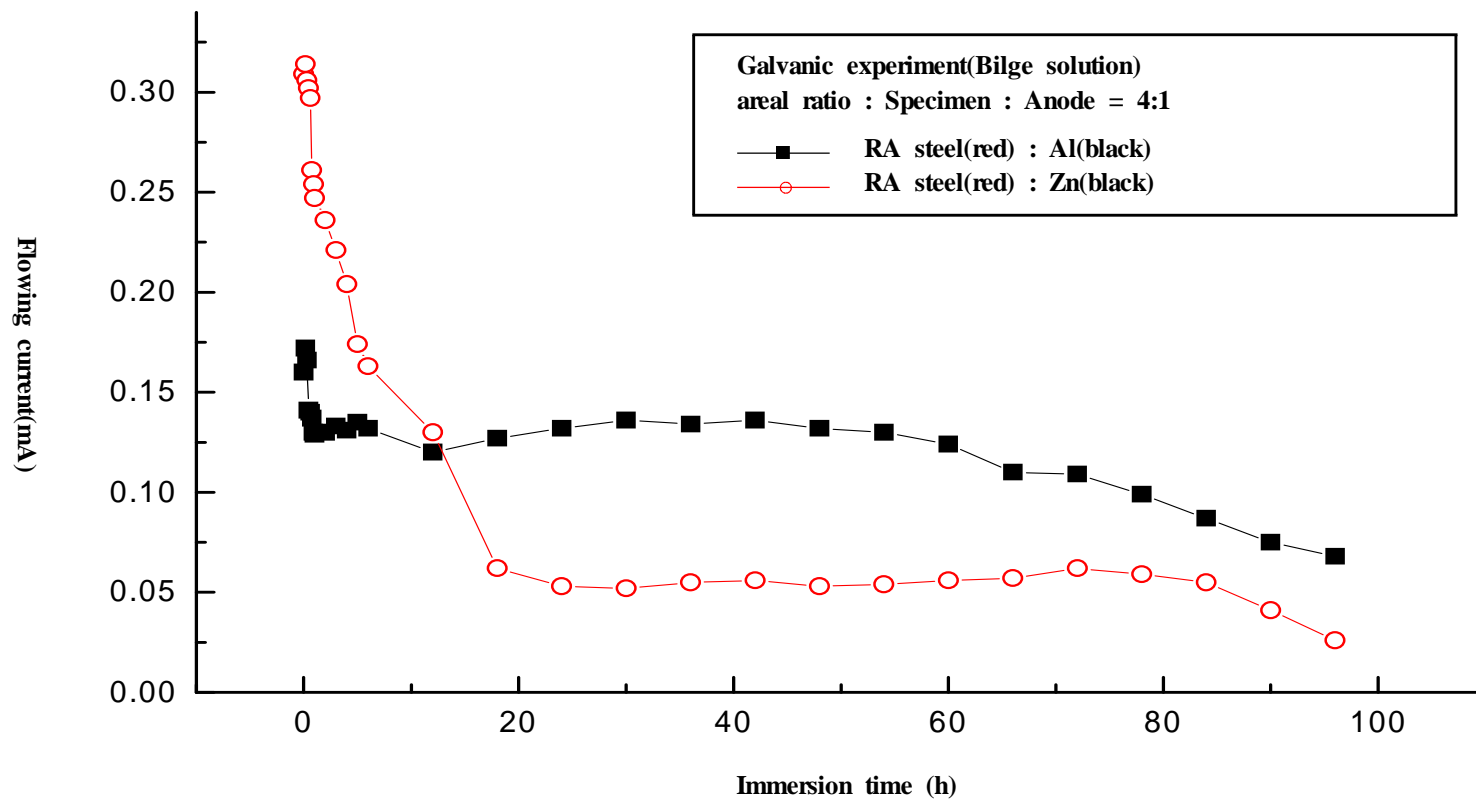


Fig. 3.35 Variation of galvanic current between RA steel and Al, Zn sacrificial anode.

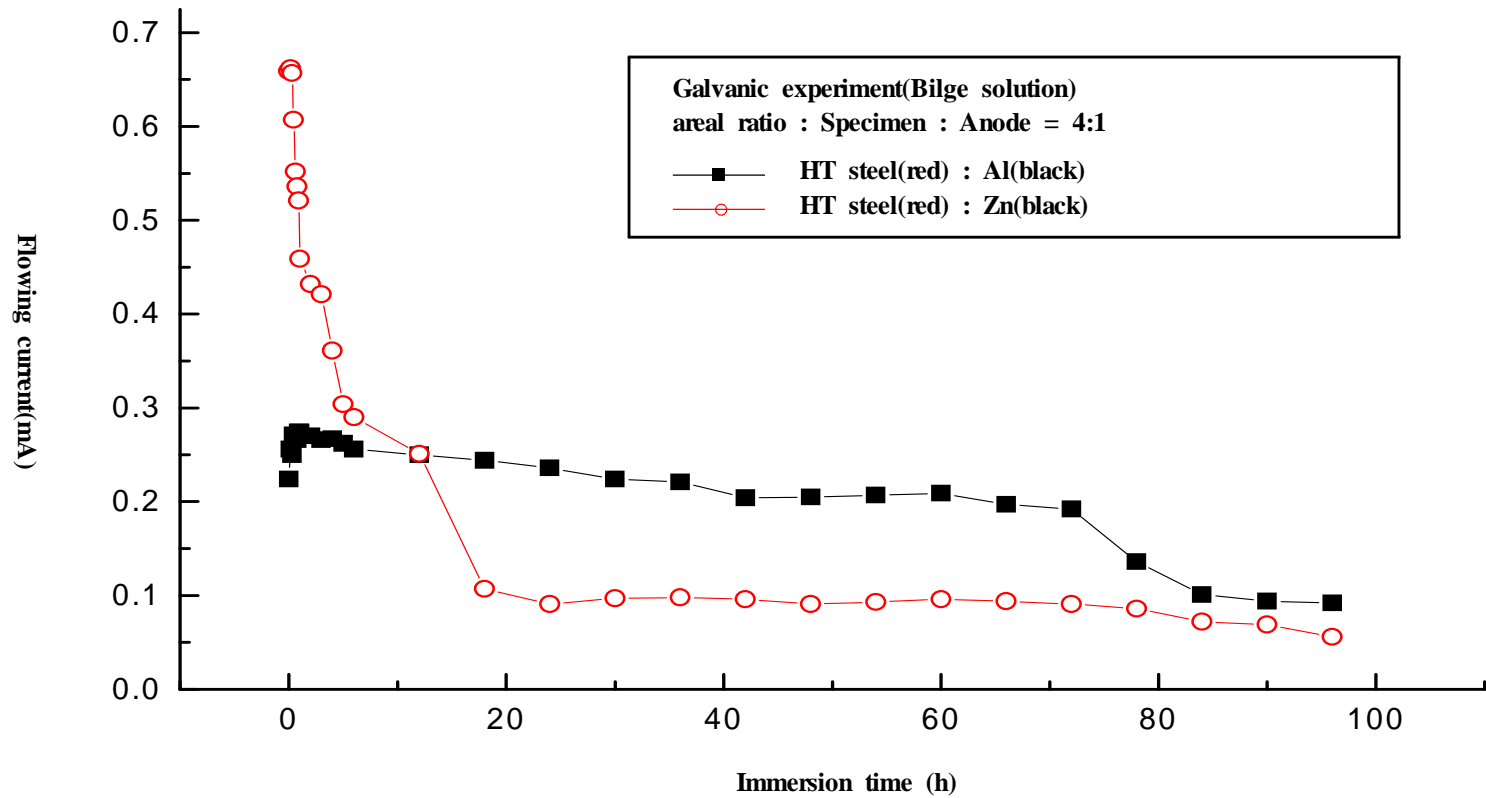


Fig. 3.36 Variation of galvanic current between HT steel and Al, Zn sacrificial anodes.

### 3.3.4 결과 요약

지금까지 5종류의 중방식 도료에 대한 내식성 비교실험, 갈바닉 실험 및 전기 방식효과 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 5종류의 도료를 칠한 각각의 시험편을 빌지용액에 계속적으로 침지한 경우와 건습반복을 한 경우 도장방식 상태에서는 거의 같은 양상으로 국부 부식이 발생 되었으며 도료 상호간의 현저한 부식차이는 발견할 수 없었다.
- 2) 희생양극에 의한 음극방식의 결과 2종류의 양극 모두가 방식효과가 있었으며 그 중에서 아연양극이 부식생성물이 알루미늄 양극에 비해 적기 때문에 더 적당한 것으로 사료되었다.
- 3) 공식 실험에서도 하이솔리드 에폭시가 공식 저항성이 큰 것으로 판명되었다.
- 4) 따라서, 침수부위에서 도장의 결함에 의한 국부 부식을 억제하기 위해서는 희생양극에 의한 음극방식을 병행하는 것이 바람직하다고 사료된다.
- 5) 전기화학적 평가에 의한 내식성 실험과 가속 부식실험에 의한 결과는 서로 일치하는 경향이 있음을 알 수 있었다.



## 4. 총괄 결론

최근 산업사회의 급격한 발전과 함께 각종 육·해상 금속구조물의 설비도 증가 추세에 있다. 그리고 이들 금속구조물들은 육상의 경우 산성비를 포함한 우수와 각종대기의 오염물질 등으로 가혹한 부식분위기에 노출되어 있으며, 해상의 경우 해염입자를 포함한 해풍과 해수에 접촉하고 있는 등의 부식성 환경 아래 있으므로 부식으로 인해 구조물의 파손을 야기하여 직접 또는 간접적으로 영향을 주는 안전 재해 상의 피해는 물론 경제적 손실 또한 큰 것으로 보고되고 있다.

따라서 이들 구조물들은 장기적 수명을 확보하기 위해 적절한 방법으로 방식을 하게 되는데, 육상구조물의 경우에 있어서는 도장 등에 의한 피복 방식법하고 있으며, 해수 중에서도 같은 수중 강 구조물의 경우에는 음극 방식법의 일종인 외부 전원법과 희생양극법으로 방식하는 경우가 많다.

그러나, 산업의 발전과 더불어 대기오염에 따른 산성비와 환경오염에 의한 해수의 부식 특성이 달라지게 됨에 따라, 강 구조물의 방식을 위한 최적의 방식설계를 위해서는 여러 가지 환경 변수가 고려되어야 한다.

이미 선진국에서는 이들 변수를 고려한 새로운 도장제품의 개발과 방식설계를 하고 있고, 우리나라의 경우에도 발전적인 방법을 적용하고 있으나, 방청도료의 효율적이고 경제적인 사용에 대한 노하우의 부족과 음극방식법의 적절한 설계미흡으로 도막수명과 희생양극의 실제수명이 예상수명보다 훨씬 단축되는 사례가 발생하고 있다.

본 연구에서는 방식용 도막의 수명에 관계되는 도막의 성능평가를 도료의 종류 및 도막두께를 변수로 하여 직류분극저항법, 교류임피던스법 및 사이클릭 볼타모그램 등을 이용하여 신속하고 정확한 평가방법을 전기화학적인 측면에서 고찰하고 아울러 실제의 가속부식실험에 의한 결과와 비교고찰 하였다.

또한, 도장방식에 희생양극법을 함께 적용하여 음극방식 효과유무를 함께 고찰하였다. 즉 최근에 주로 사용되고 있는 중방식 도료의 종류를 다섯 가지로 선택하고, 이들 도료를 칠한 시험편이 해수 중에 침지되었을 때 계면에서 일어나는 화학반응에 의한 내식성을 전기화학적인 관점에서 고찰한 결과와 실제의 가속부식실험에 의한 결과와 비교평가한 후 신속 정확한 전기화학적인 내식성 평가방법을 제시하고, 또한 희생양극에 의한 음극방식효과와 적절한 희생양극의 선택 등에 대해서도 고찰하였다.

- 1) 제 3장의 3.1절에서는 5종류의 방청도료를 선택하여 25 $\mu$ m의 건조도막 두께로 하여 시험편을 제작한 후 전기화학적인 방법 즉 부식전위의 시간적 변화와 분극곡선측정, 사이클릭 볼타모그램 및 임피던스 등을 측정하여 평가하였다. 그 결과 부식전위의 변화값이 귀(貴)한 값을 나타낼수록 내식성이 우수한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 양극분극 곡선상의 부동태 전류밀도와 음극분극 곡선상의 확산한계 전류밀도는 서로 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

그리고 AC임피던스법과 사이클릭 볼타모그램의 측정에서 얻어진 내식성 평가결과의 데이터가 서로 같은 경향성을 알 수 있었다. 그리고 본 실험의 결과 내식성이 가장 양호한 도막은 하이솔리드 에폭시(HE)와 세라믹 에폭시(CE)였으며 솔벤트 프리 에폭시(SE)와 콜타르 에폭시(TE)가 비교적 내식성이 떨어지는 경향을 알 수 있었다.

- 2) 제 3장의 3.2절에서는 5종류의 방청도료를 선택하여 50 $\mu$ m의 건조도막 두께로 하여 시험편을 제작한 후 전기화학적인 방법 즉 부식전위의 시간적 변화와 분극곡선 측정, 사이클릭 볼타모그램, 임피던스 등을 측정하여 평가하였다. 동시에 25 $\mu$ m의 건조도막 두께로 실험한 결과와 비교고찰하였다. 그 결과 건조도막 두께에 관계없이 내식성이 우수할수록 부식전위가 귀한 방향으로 이행하는 경향을 알 수 있었다.

그리고 용액의 유동유무에 의한 비교 실험에서 하이솔리드 에폭시(HE)의 경우는 용액이 유동할수록 부식 전류밀도가 증가하는 경향이 있었으며, 다른 종류의 시험편은 용액이 유동할수록 시험편의 에폭시 수지 틈새에 용존산소의 공급이 촉진되어 틈부식의 억제로 부식 전류밀도가 감소하는 경향을 알 수 있었다.

또한 건조도막 두께에 관계없이 AC임피던스측정의 결과와 사이클릭 볼타모그램의 측정결과 서로 일치하는 경향임을 알 수 있었다. 그리고 건조도막 두께가 증가할수록 임피던스 값이 증가하였고 그 변화폭은 하이솔리드 에폭시(HE)가 가장 컸으며 콜타르 에폭시(TE)가 가장 적었다. 결과적으로 건조도막 두께 25 $\mu\text{m}$ 와 50 $\mu\text{m}$ 의 내식성 평가에서 내식성이 우수한 도료는 하이솔리드 에폭시(HE)이었으며 그 다음이 세라믹 에폭시(CE)임을 알 수 있었다.

- 3) 제 3장의 3.3절에서는 건조도막 두께 250 $\mu\text{m}$ 인 5종류의 시험편의 표면에 인위적으로 흠집을 낸 후 빌지용액에 침지하여 부식정도를 비교하고 동시에 가속부식 실험에 의한 내공식성 비교 실험을 실시하였다.

그리고 전기방식 효과유무를 실험하기 위해 아연과 알루미늄 양극을 취부하여 실험하였다. 즉, 내식성 비교실험, 갈바닉 실험 및 전기방식효과 실험을 실시하였다. 그 결과 빌지용액에 계속적으로 침지한 경우와 건습 사이클을 반복한 경우, 도장방식 상태에서는 거의 같은 양상으로 국부 부식이 발생되었으며 도료 상호간에 부식에 있어서 뚜렷한 차이는 발견할 수 없었다.

그리고 희생양극에 의한 전기 방식의 결과 2종류의 양극 모두가 방식 효과가 있었으며 그 중에서 부식생성물이 적은 아연양극이 적절한 것으로 사료되었다. 따라서 도막의 결함에 의한 국부 부식을 억제하기 위해서는 희생양극에 의한 전기방식을 병행하는 것이 바람직하다고 사료된다.

또한 가속 부식 실험에 의한 공식 실험에서 하이솔리드 에폭시(HE)가 공식 저항성이 큰 것으로 판명 되었으며, 동시에 전기화학적 평가인 사이클릭 볼타모그램 측정 결과와 일치하는 경향을 알 수 있었다.

- 4) 이상의 실험 결과 도장의 내식성 평가를 전기화학적인 측면에서 고찰할 경우 직류 분극저항법, 사이클릭 볼타모그램을 측정하는 것이 오히려 교류의 임피던스 측정법보다 신속정확하고 간편하며 실용적인 방법으로 사료되며, 또한 정성적인 경향을 알기 위한 간편한 방법은 부식전위의 측정이라는 결론을 얻었다.

또한, 도장방식을 하였다고 하더라도 가혹한 부식 환경에서는 도막의 조기열화는 피할 수 없으며, 이로 인하여 부식발생이 필연적으로 따르므로, 도장방식의 장기 수명을 유지하기 위해서는 희생양극에 의한 음극 방식을 병행하는 것이 더욱 바람직한 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

- 1) 港灣鋼構造物 防蝕 マニコフル, 沿岸開發 技術研究センター, pp. 2-11(1984)
- 2) 小若正倫, 金屬の腐食損傷と防食技術, アグネ, pp. 3(1998)
- 3) R. Baborian, ASTM STANDARIZATION NEWS, OCT, pp. 28(1998)
- 4) 澤田徳秋, 陰極防食と防食技術, pp. 34(1985)
- 5) 蜂谷實, "防蝕技術", pp. 34(1985)
- 6) 笠原 明, "材料と環境", Vol. 43, pp. 580(1994)
- 7) D. H. Kroon, "Material Performance", pp. 33, 1126(1994)
- 8) W. Baptista & G. Pimenta, "Material Performance", pp. 29~34(1995)
- 9) R. N. Parkins & A. J. Mark Worth & J. H. Nolbrook, "Corrosion", pp. 44(1988)
- 10) 重野集太, 清原宗遠, 倉成喬, "防蝕技術", Vol. 9, pp. 2(1982)
- 11) R. Johansen & E. Bardal, Corrosion, pp. 41, 296(1985)
- 12) K. Nisancioglu, P. O. Gantland, T. Dahe & E. Sander, Corrosion, Vol. 12, pp. 43, 710(1987)
- 13) J. Newman & J. E. Soc, Corrosion and Prevention, pp. 138(1991)
- 14) 건설교통부, 방식기술편람(3), 신덕문화사, pp. 415~457(1998)
- 15) D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Co. pp. 39~166(1992)
- 16) M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Co. pp. 445~502(1986)
- 17) 문경만, 알기쉬운 문답식 실용전기화학, 효성출판사, pp. 63~184(1999)
- 18) 米山 宏, "電氣化學", 大日本國書, p.86~121(1985)
- 19) M. Pourbaix, Lectures on Electrochemical Corrosion, NACE International, pp. 7~182(1995)
- 20) H. H. Uhlig and R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed., Wiley- Interscience, 1985

- 21) F. W. Fink and W. K. Boyd, Corrosion of Metals in Marine Environment, MCIC Report No. 78-37, Metals and Ceramics Information Center, Battelle Columbus Laboratory, 1978
- 22) M. Schumacher, Sea water Corrosion Hand Book, Noyes Data Corporation, 1979
- 23) H. England and R. Heidersbach, "The Effects of Water Depth on Cathodic Protection of Steel in Sea Water", Papers 4154, Presented at the Offshore Technology Conference, Houston, TX, 1976
- 24) D. Boening, "Offshore Cathodic Protection Experience and Economic Reassessment", Paper 2702, Presented at the Offshore Technology Conference, Houston, TX, 1976
- 25) NACE Recommended Practice RP-01-69, "Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems."
- 26) T. J. Barlo, and R. P. Fessler, Annual Report on Project PR-3-93, American Gas Association, Arlington, Virginia, Catalog No. L51394 (1979).
- 27) N. G. Thomson, G. T. Ruck, K. J. Walcott, and G. H. Koch, Annual Report on "Phase IV-Effectiveness of Cathodic Protection" For The Gas Research Institute (1986)
- 28) T. J. Barlo, N. G. Thompson, A. J. Markworth, J. H. Holbrook, and W. E. Berry, Final Report on PR-3-129: An Assessment of The Criteria For Cathodic Protection of Buried Pipelines, American Gas Association, Arlington, VA (1983)
- 29) J. N. Murray, J. R. Scully, and P. J. Moran, Proceedings of NACE Corrosion/86, Paper No. 271, Houston, TX (1986)
- 30) J. L. Dawson, J. A. Richardson, L. M. Callow, and K. Hladky, Proceedings of NACE Corrosion/78, Paper No. 125, Houston, TX (1978).
- 31) D. G. JOHN, P. C. Searson, and J. L. Dawson, British Corrosion Journal, 16, 2, p. 102 (1981)

- 32) M. C. H. Mckubre, EPRI Report No. C5-2858, Research Project 1689-7 (1983).
- 33) G. T. Ruck, K. J. Walcott, N. G. Thomson, and T. J. Barlo, Annual Report on Phase III -Effectiveness of Cathodic Protection, The Gas Research Institute, Chicago, IL, November, (1985)
- 34) N. G. Thompson, K. J. Walcott, G. T. Ruck, and K. B. Burnham, "Instruments To Monitor The Level Pipelines, "Proceedings Of The 1986 International Gas Research Conference, Toronto, Canada, September, (1986)
- 35) K. Hladky, L. M. Callow, and J. L. Dawson, British Corrosion Journal, 15, 1, p. 20 (1982).
- 36) 腐蝕損失調査報告書, 日本防蝕技術協會, 1977
- 37) 奥田聰: プラスチックによる防蝕技術, 日刊工業新聞社, 1982
- 38) 田中丈之: 塗装技術, No. 8, pp. 114, 1983
- 39) 長倉捻: 塗装技術 No. 10, pp. 85, 1976
- 40) Pauling, L, The nature of the chemical Bond, Third Edition, cornell University, 1960
- 41) Pimantel, G, sprately, R.D., (千葉秀詔,大西俊一繹), 化學結合, 東京化學同人, 1977
- 42) Singlaton W. T. JR., Materials Protection & Performance 9, No. 11. pp. 37, 1970
- 43) 大石不二夫: プラスチックの耐久性 工業新聞社, pp. 57, 1975
- 44) 奥田聰: プラスチックによる 防蝕技術,日刊工業新聞社, 1975
- 45) 大石不二夫: プラスチックによる耐久性 工業新聞社, 1975
- 46) 奥田聰: プラスチックによる防蝕技術,日刊工業新聞社, 1982
- 47) 大石不二夫: プラスチックによる耐久性 工業調査會, 1975
- 48) 植木憲二, 塗装物性入門, 理工出版社, 1972
- 49) 日本鋼構造協會指針, 鋼橋塗膜調査, JSSC, 18, No. 195, pp. 43, 1982
- 50) 佐藤弘三: 塗装工學, Vol. 16, No. 10, pp. 372 1981
- 51) 佐藤忠明: 金屬表面技術, Vol. 37, No. 9, pp. 423, 1986

- 52) ASTM C876-77 : Half cell potential of measurement.
- 53) S. Ito, E. Escalante, J. kruger, "Measuring The Rate of Corrosion of Reinforcing steel in Concrete by Voltage step method", Proc. of JSCE, p.214 (1981)
- 54) K. Matsuoka, T. Oka, H. Kihira, S. Ito, "Corrosion of Steel in Concrete (1)", Proc. of JSCE meeting, p.267 (1985)
- 55) H. Kihira, T. Oka, S. Ito, "Automatic Measurement of AC impedance "Boshoku Gi jutu, No. 34, p.464 (1985)
- 56) J. L. Dawson, L. M. Callow, et al. "Electro-chemical Impedance Measurements Applied to The Corrosion of Rein-forcing Steel in Concrete", CORROSION/78, Paper No. 125, NACE Houston, p.125 (1978)
- 57) D. G. Jhon, P. C. Searson, J. L. Dawson, "Use of AC Impedance Technique in Studies on Steel in Concrete in Immersed Condition", Br. Corrosion j., Vol. 16, No2, p 102 (1981)
- 58) P. Lay, P. F. Lawrence, et al. "An AC Impedance Study of Steel in Concrete", J. of Applied Electrochemistry, p.755 (1985)
- 59) T.Tsuru, "Treatment of Diffusion Impedance in AC impendace method", 61th JSCE Symposium report, p97(1985)
- 60) R. M. Burns & H. E. Haring : Trans. Electro-chem. soc, 69, 169 (1936)
- 61) H. E. Haring & R. B. Gibney : ibid, 76, 287(1939)
- 62) F. Wormwell & D. M. Brasher : I. Iron Steel Inst, 162, 129 (1949)
- 63) J. H. Greenblatt : J. Appl. Chem, 8, 229 (1958)
- 64) J. T. Crennel : J.soc. chem. Ind, 69, 36, 371 (1950).
- 65) 佐藤 晴 : 金属表面技術, 16, 215 (1965)
- 66) J. Wolstenholme : Corr. sci., 13, 521 (1973)



## 감사의 글

집사람이 만난 하나님으로 말미암아 포기하고 있던 박사학위를 다시 시작할 수 있도록 경제적인 것과 환경을 열어주신 전능하신 하나님께 감사와 영광을 돌립니다. 또 주영산업의 전직원들의 수고와 땀 위에 이 논문을 취득되었음을 밝혀드리고 이분들의 노고에 감사드립니다.

그 간의 박사수학 과정동안 부족한 저에게 학문의 깊이를 더하기에 충고와 조언을 아끼지 아니하시며 본 연구 논문이 완성되기까지 세심한 배려와 지도로 인도하여 주신 문경만 지도교수님께 깊은 감사의 말씀을 올립니다.

그리고 논문이 완성될 수 있도록 격려의 말씀으로 더 좋은 논문이 되도록 귀중한 시간을 내어주신 이명훈 교수님과 세심한 논문 심사를 하여주신 김진경 교수님, 김윤해 교수님, 김도삼 교수님께 마음깊이 감사를 드립니다.

또한 수학 기간에 배움의 터를 넓혀 학식을 높여주신 김영식 교수님, 이성열 교수님, 이병우 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 실험 및 논문완성에 이르기까지 적극적인 성의로 도와준 연구실의 박권현, 조황래, 유재만, 방성렬, 이상화 후배님께도 고마움을 전합니다.

염려없이 학업을 할 수 있도록 회사의 일을 충실히 수행해준 주영산업주식 회사의 모든 직원들에게도 감사를 드립니다.

또한 항상 자식 잘되라고 새벽기도와 염려를 다해주신 어머니 이점돌 여사, 늘 가까이서 후원자가 되어준 아우 후진님과 그 가족, 그리고 태진님에게도 감사를 드립니다.

또 결혼 25주년을 맞는 동안 어려운 여건 속에서도 늘 함께 있어서 좋고 즐겁기도 하고 학사, 석사 및 박사과정을 함께하며 뒷바라지를 묵묵히 해온 아내 정정희님과 벌써 성장하여 논문작성과 편집을 도와준 사랑하는 아들 준학이와 선영이와 함께 이 기쁨과 영광을 나누고자 합니다.

2006년 1월

성 호 진